PHAN THANH SƠN NAM

BÀI TẬP HÓA HỮU CƠ



NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

Phan Thanh Sơn Nam

BÀI TẬP HÓA HỮU CƠ

(Tái bản lần thứ ba, có sửa chữa)

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA
TP HỒ CHÍ MINH - 2012

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn sách BÀI TẬP HÓA HỮU CƠ được biên soạn dựa trên đề cương môn học Hoá Hữu Cơ đang được giảng dạy tại Khoa Kỹ thuật Hóa học của Trường Đại học Bách khoa – Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh. Đây là chương trình Hoá hữu cơ dành cho sinh viên các ngành kỹ thuật hoá học với mục tiêu đào tạo theo diện rộng đồng thời có kỹ năng chuyên môn cao. Tài liệu tham khảo này được sử dụng song song với cuốn sách HÓA HỮU CƠ của các tác giả Trần Thị Việt Hoa & Phan Thanh Sơn Nam do Nhà Xuất Bản Đại Học Quốc Gia Thành Phố Hồ Chí Minh phát hành năm 2007.

Cuốn sách gồm có chín chương, tập hợp chủ yếu các dạng bài tập quan trọng của chương trình Hóa hữu cơ dành cho sinh viên các ngành kỹ thuật hoá học và được cập nhật từ các tài liệu tham khảo xuất bản đến năm 2007. Sinh viên sau khi giải xong các bài tập này sẽ có khả năng hiểu rõ hơn và vận dụng được các nội dung quan trọng của phần lý thuyết đã được giảng dạy trong chương trình. Theo xu hướng chung của thế giới, số tiết giảng dạy trên lớp của môn học Hóa hữu cơ sẽ được cắt giảm đến mức thấp nhất nhằm giảm tải cho chương trình học nói chung. Vì vậy, tất cả các bài tập đều có đáp án chi tiết để sinh viên tham khảo sau khi đã tự giải các bài tập, từ đó có thể phát huy khả năng tự học của sinh viên.

Cần lưu ý mỗi bài tập đều có thể có nhiều phương án giải đáp khác nhau, ở đây chỉ tập trung giới thiệu các phương án tiêu biểu nhất. Mặt khác, do đây là tài liệu tham khảo sử dụng song song với giáo trình lý thuyết, các phương án giải đáp được đưa ra phải phù hợp với trật tự của các chương trong đề cương môn học. Ví dụ, chương 'Các hợp chất amine – diazonium' được bố trí giảng dạy sau chương 'Các hợp chất carbonyl', do đó không thể sử dụng kiến thức từ chương 'Các hợp chất amine – diazonium' để giải các bài tập của chương 'Các hợp chất carbonyl'. Tuy nhiên, các bài tập đã được lựa chọn để hạn chế vấn đề phải sử dụng các kiến thức chưa được học đến thời điểm cần giải bài tập. Dĩ nhiên sau khi kết thúc chương trình học, sinh viên có thể sử dụng tất cả các kiến thức đã được học để tìm ra phương án giải đáp tốt nhất cho các bài tập liên quan.

Cuốn sách BÀI TẬP HÓA HỮU CƠ được dùng làm tài liệu học tập cho sinh viên đại học và học viên cao học ngành kỹ thuật hoá học tại Trường Đại Học Bách Khoa – Đại Học Quốc Gia Thành Phố Hồ Chí Minh, cũng như là tài liệu tham khảo cho các sinh viên, học viên cao học, nghiên cứu sinh, các cán bộ giảng dạy và cán bộ nghiên cứu ngành kỹ thuật hóa

học tại các trường đại học và cao đẳng khác. Để hạn chế đến mức thấp nhất số trang in, cuốn sách chỉ giới thiệu những bài tập tiêu biểu dựa theo đề cương môn học. Các dạng bài tập khác của lĩnh vực Hóa hữu cơ, độc giả vui lòng xem thêm ở các cuốn sách bài tập Hóa hữu cơ được giới thiệu trong phần 'Tài liệu tham khảo'.

Xin chân thành cám ơn TS Nguyễn Hữu Lương, TS Tống Thanh Danh và TS Phạm Thành Quân đã đọc bản thảo và góp ý cho người biên soạn. Người biên soạn cũng xin chân thành biết ơn PGS TS Trần Thị Việt Hoa về những kiến thức liên quan đến lĩnh vực tổng hợp hữu cơ đã được PGS truyền thụ ở bậc đại học và sau đại học tại Trường Đại học Bách khoa – Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh. Những kiến thức quý báu đó là tiền đề quan trọng cho sự ra đời của cuốn sách này. Xin cám ơn các cán bộ giảng dạy tại Bộ Môn Kỹ Thuật Hóa Hữu Cơ, Khoa Kỹ Thuật Hóa Học, Trường Đại học Bách khoa – Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh đã nhiệt tình giúp người biên soạn sửa chữa bản thảo.

Do lần đầu xuất bản, cuốn sách chắc chắn còn nhiều thiếu sót, đặc biệt là các lỗi đánh máy và phần vẽ công thức hóa học. Ngoài ra, có thể còn nhiều bài tập hữu ích khác phục vụ trực tiếp cho nội dung môn học mà tác giả chưa cập nhật được. Người biên soạn rất mong nhận được những ý kiến đóng góp của các bạn đọc để lần tái bản tới, cuốn sách BÀI TẬP HÓA HỮU CƠ được hoàn thiện hơn.

Mọi ý kiến đóng góp xin gửi về: PGS TS Phan Thanh Sơn Nam, Bộ Môn Kỹ Thuật Hoá Hữu Cơ, Khoa Kỹ Thuật Hóa Học, Trường Đại học Bách khoa – Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh, Phòng 211 tòa nhà B2, số 268 đường Lý Thường Kiệt, Quận 10, TP. Hồ Chí Minh, Điện thoại: 8647256 (số nội bộ 5681), Số fax: 8637504, Email: ptsnam@hcmut.edu.vn

Xin chân thành cám ơn.

TP. Hồ Chí Minh tháng 6 năm 2010

PGS TS Phan Thanh Sơn Nam

PHẦN I

BÀI TẬP

Chương 1

CƠ SỞ LÝ THUYẾT HÓA HỮU CƠ

1.1. Sử dụng quy tắc danh pháp Cahn-Ingold-Prelog, hãy so sánh thứ tự ưu tiên của các cặp nhóm thế sau đây:

a) $-OH$; $-CH_3$ b) $-COOH$; $-CH_2COOH$

c) $-N^+(CH_3)_3$; $-N^+H_3$ d) $-CH{=}CH_2$; $-CH{=}CHCl$

e) $-Si(CH_3)_3$; $-C(CH_3)_3$ f) $-C{\equiv}CH$; $-CH{=}CH_2$

g) $-Cl$; $-I$ h) $-F$; $-Cl$.

i) $-Br$; $-OH$ j) $-CH_2CH_2CH_2CHBrCH_3$; $-CH_2CH_2CHBrC(CH_3)_3$

k) $-C_6H_5$; $-C(CH_3){=}CH_2$

l) $-C_6H_4-OH$; $-C_6H_4-Br$

1.2. Xác định tất cả các đồng phân hình học (nếu có) của các chất sau đây theo hệ danh pháp (*E*) – (*Z*). Trong đó, xác định những đồng phân có thể gọi tên theo hệ danh pháp (*cis*)- (*trans*):

a) $CH_3CH_2CH{=}CH(CH_2)_5OH$

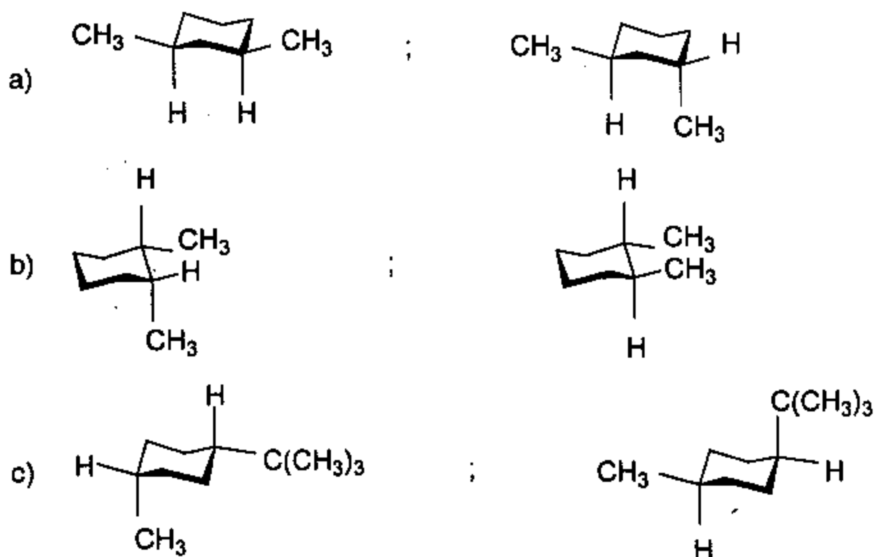
b) $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CHCH_2OH$

c) $CH_3CH_2CH_2C(CH_3){=}CHCH_2CH_2C(C_2H_5){=}CHCH_2OH$

d) $CH_3C(O)(CH_2)_4CH_2CH{=}CHCOOH$

e) $CH_3(C_2H_5)C(-O-)CHCH_2CH_2C(C_2H_5){=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CHCOOCH_3$ (vòng epoxit giữa C và CH)

1.3. Xác định đồng phân nào bền hơn trong các cặp đồng phân sau đây và gọi tên các đồng phân theo hệ danh pháp (*cis*)- (*trans*):



1.4. Xác định công thức cấu tạo lập thể cho cấu dạng bền nhất của các hợp chất sau đây:

a) 2,2,5,5-tetramethylhexane (viết cả công thức chiếu Newman của liên kết C3-C4 và công thức phối cảnh dạng Zigzag của toàn bộ phân tử)

b) *cis*-1-isopropyl-3-methylcyclohexane

c) *trans*-1-isopropyl-3-methylcyclohexane

d) *cis*-1-*tert*-butyl-4-ethylcyclohexane

e) *cis*-1,1,3,4-tetramethylcyclohexane

1.5. Xác định cấu hình tuyệt đối tất cả các đồng phân quang học (nếu có) của các chất sau đây dưới dạng công thức không gian ba chiều và công thức chiếu Fisher:

a) 2-chloro-3-hexanol

b) 2-bromo-4-chlorohexane

c) 2,3-dichloropentane

d) 1,3-dibromopentane

e) 1-bromo-2-methylbutane

f) 3,4-dichlorohexane

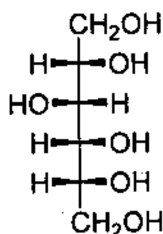
g) 2,4-dichloropentane

h) 2,4-dichloroheptane

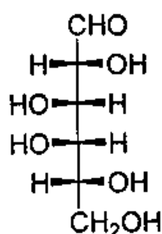
1.6. Xác định tất cả các đồng phân quang học của 1-bromo-3-chlorocyclohexane theo hệ danh pháp *(R)-(S)*. Trong đó, vòng cyclohexane không cần thiết biểu diễn ở cấu dạng ghế.

1.7. Có bao nhiêu nguyên tử carbon bất đối xứng trong phân tử 1,2,3-decanetriol ($CH_3(CH_2)_6CHOHCHOHCH_2OH$)? Vẽ công thức chiếu Newman dựa trên liên kết carbon-carbon liên quan đến các nguyên tử carbon bất đối xứng và xác định cấu hình tuyệt đối của các đồng phân quang học có thể có của hợp chất này dưới dạng công thức chiếu Newman.

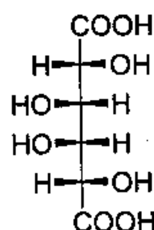
1.8. Đồng phân nào là đồng phân meso trong các chất sau đây? Giải thích.



sorbitol

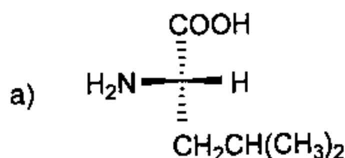


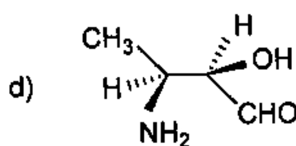
galactose

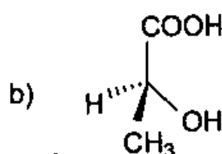


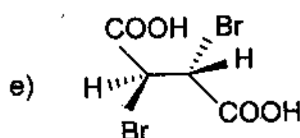
galactaric acid

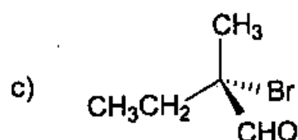
1.9. Chuyển các công thức không gian ba chiều sau đây sang công thức chiếu Fisher và xác định cấu hình tuyệt đối của chúng theo hệ danh pháp *(R)-(S)*:

a) 

d) 

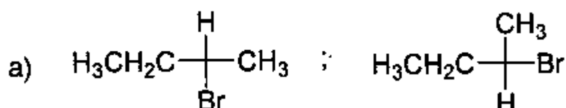
b) 

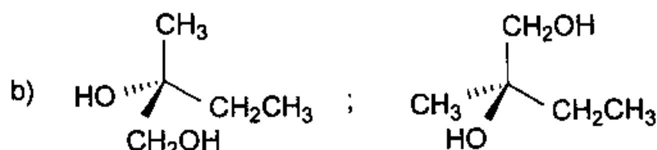
e) 

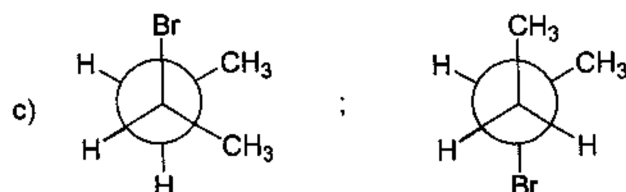
c) 

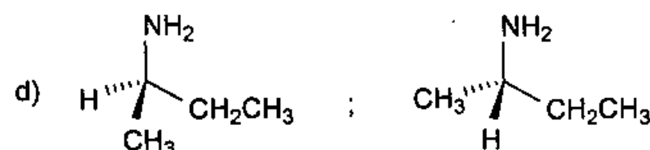
1.10. Viết công thức chiếu Fisher của tất cả các cấu hình có thể có của 2,3,4-pentanetriol, chỉ rõ các đôi đối quang, đồng phân meso (nếu có).

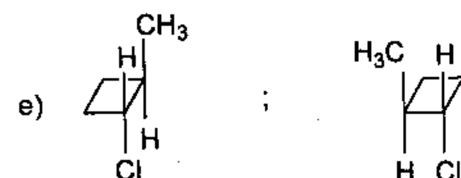
1.11. Trong các cặp công thức sau đây, cặp nào biểu diễn một đôi đối quang, cặp nào biểu diễn hai dạng khác nhau của cùng một chất?

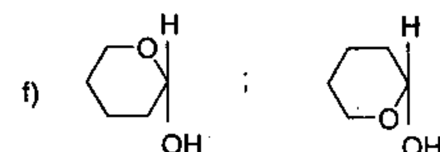












1.12. Biểu diễn các chất có tên sau đây dưới dạng công thức chiếu Fisher tương ứng:

a) (*2R,3S,4R,5R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal

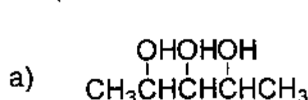
b) (*2S,3S*)-2,3-dichlorobutane

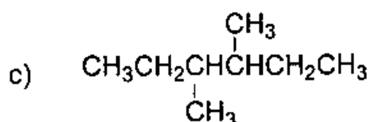
c) (*2S,3S*)-2,3-pentanediol

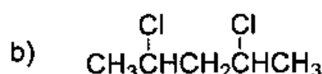
d) (*S*)-1-bromo-3-chloro-2-methylpropane

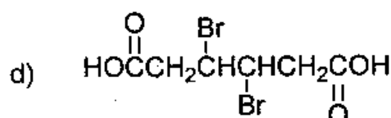
e) (*2R,3R*)-3-hydroxy-2-methylbutanoic acid

1.13. Biểu diễn tất cả các công thức chiếu Fisher của đồng phân meso có được từ các chất sau đây:

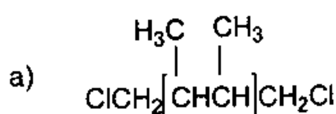
a) 

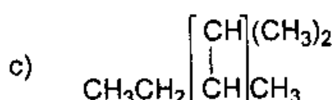
c) 

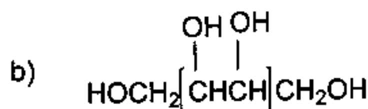
b) 

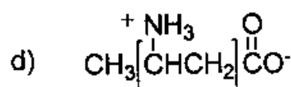
d) 

1.14. Sử dụng công thức chiếu Newman, hãy biểu diễn cấu dạng bền nhất và cấu dạng kém bền nhất của các chất sau đây, chỉ rõ cấu dạng nào biễu diễn cho đồng phân meso tương ứng. Sử dụng hai nguyên tử carbon được đánh dấu để biểu diễn công thức chiếu Newman, trong đó đặt nguyên tử carbon có số thứ tự nhỏ hơn ở phía trước trong công thức chiếu Newman.

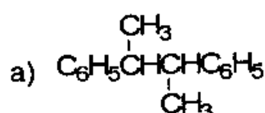
a) 

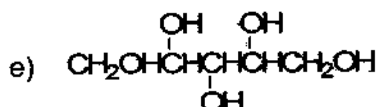
c) 

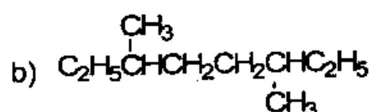
b) 

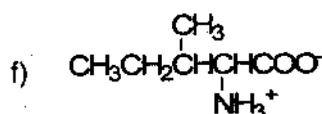
d) 

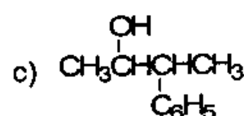
1.15. Xác định cấu hình tuyệt đối của tất cả các đồng phân quang học (nếu có) của các chất sau đây bằng cách sử dụng công thức chiếu Fisher. Chỉ rõ đồng phân meso (nếu có):

a) 

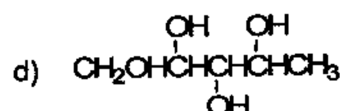
e) 

b) 

f) 

c) 

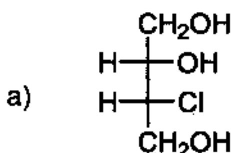
g) 

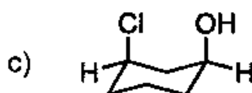
d) 

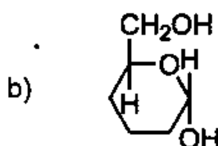
1.16. Xác định tất cả các đồng phân lập thể của các hợp chất sau đây, chỉ rõ đồng phân meso (nếu có):

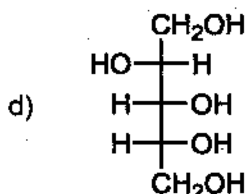
a) 1,2-dichlorocyclobutane
b) 1,3-dichlorocyclobutane
c) 1,3-dichlorocyclohexane
d) 1,4-dichlorocyclohexane
e) 1-bromo-2-chlorocyclobutane
f) 1-bromo-3-chlorocyclobutane

1.17. Vẽ các đồng phân quang học đối quang và đồng phân quang học không đối quang của các chất sau đây:

a) 

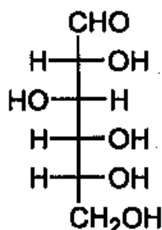
c) 

b) 

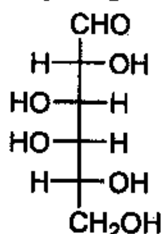
d) 

1.18. Xác định cấu hình tương đối theo hệ danh pháp *(D)-(L)* và cấu hình tuyệt đối theo hệ danh pháp *(R)-(S)* của các loại đường có công thức chiếu Fisher sau đây:

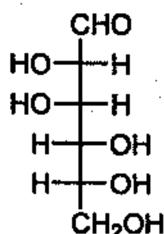
a) Đường họ glucose:



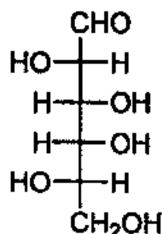
c) Đường họ galactose:



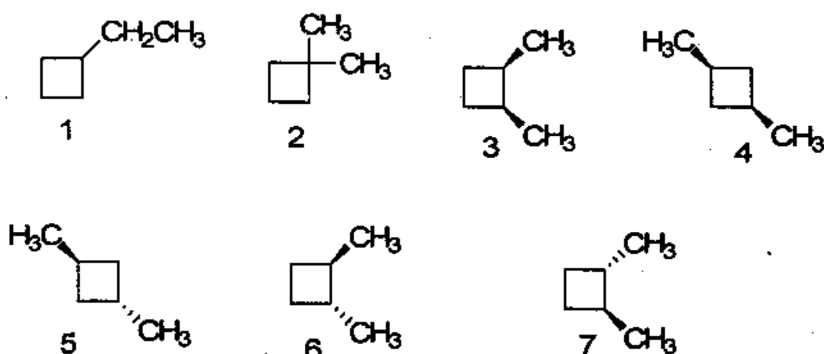
b) Đường họ mannose:



d) Một loại đường họ glucose khác:

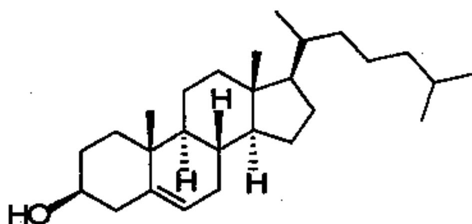


1.19. Chọn một hay nhiều hơn một trong những cấu hình sau đây để minh họa cho các khái niệm sau:



a) Đồng phân cấu tạo (structural isomer)
b) Đồng phân vị trí (positional isomer)
c) Đồng phân lập thể (stereoisomer)
d) Đồng phân hình học (geometric isomer)
e) Đồng phân quang học đối quang (enantiomer)
f) Đồng phân quang học không đối quang (diastereomer)
g) Hợp chất không trùng với ảnh trong gương (chiral compound)
h) Hợp chất trùng với ảnh trong gương (achiral compound)
i) Đồng phân meso
j) Hỗn hợp racemic

1.20. Một đồng phân lập thể của cholesterol tìm thấy trong tự nhiên có công thức là:



Đồng phân này có bao nhiêu nguyên tử carbon bất đối xứng? Cholesterol có khả năng cho tối đa bao nhiêu đồng phân quang học?

1.21. (+)-Mandelic acid có độ quay cực riêng (specific rotation) là +158. Xác định độ quay cực riêng đo được (observed specific rotation) của các hỗn hợp sau:
a) 25% (-)-Mandelic acid và 75% (+)-Mandelic acid
b) 50% (-)-Mandelic acid và 50% (+)-Mandelic acid
c) 75% (-)-Mandelic acid và 25% (+)-Mandelic acid

1.22. Hòa tan 10 ml dung dịch đồng phân *R* của một đôi đối quang có nồng độ 0.10 M với 30 ml dung dịch đồng phân *S* của đôi đối quang này với nồng độ 0.10 M. Độ tinh khiết quang học đo được của hỗn hợp này là +4.8. Hãy xác định độ quay cực riêng của các đồng phân tinh khiết nói trên.

1.23. Naproxen, một hoạt chất kháng viêm không chứa steroid, có độ quay cực riêng là +66. Một sản phẩm thuốc thương mại là hỗn hợp của đôi đối quang có độ tinh khiết quang học của (+)-naproxen là 97% ee. Naproxen có cấu hình tuyệt đối là *R* hay *S*? Hãy xác định thành phần phần trăm của từng đồng phân tinh khiết có mặt trong sản phẩm nói trên.

1.24. So sánh và giải thích tính acid của các hợp chất sau đây:

a) OH, NO_2 OH, NO_2 OH, NO_2 OH   OH, OCH_3 OH, CH_3 OH, Cl

b) COOH, NO_2 COOH, NO_2 COOH, NO_2 COOH, CH_3 COOH, Cl   COOH, OH   COOH

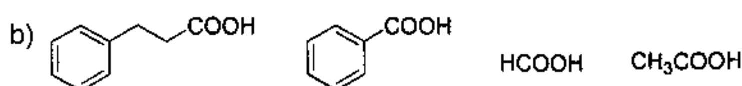
c) COOH, O_2N COOH, H_3CO COOH, Cl

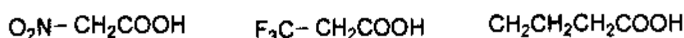
COOH, NO_2 COOH, OCH_3 COOH, Cl

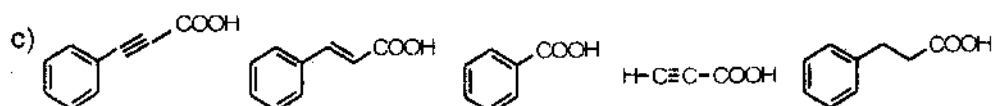
1.25. So sánh và giải thích tính acid của các hợp chất sau đây:

a) HCOOH   H−C≡C−COOH H_3C−C≡C−COOH $CH_3CH_2CH{=}CHCOOH$ (trans)

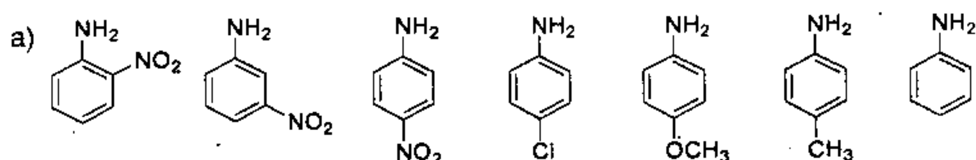
$CH_3CH{=}CHCH_2COOH$ (trans) $CH_2{=}CHCH_2CH_2COOH$

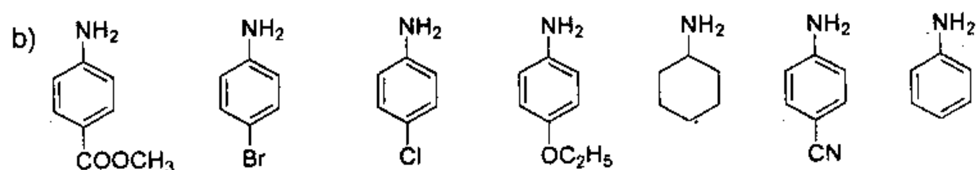


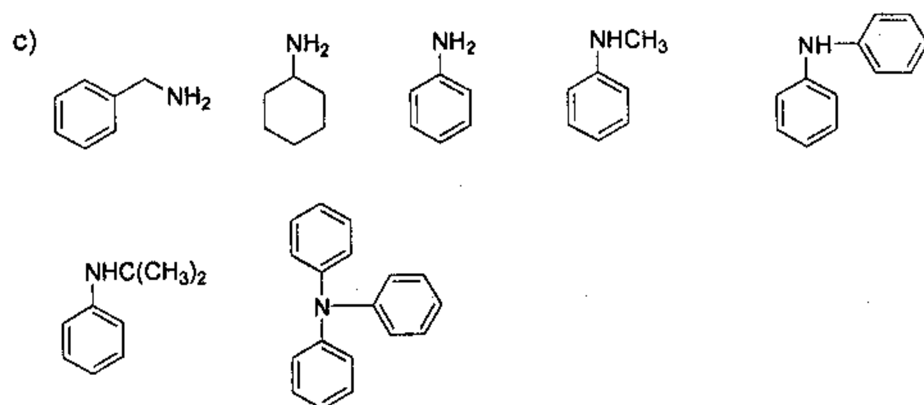




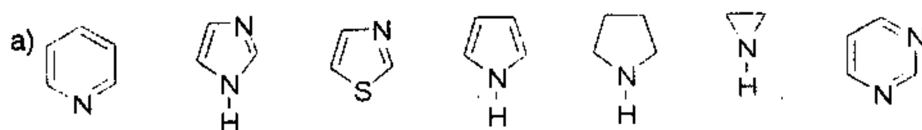
1.26. So sánh và giải thích tính base của các hợp chất sau đây:

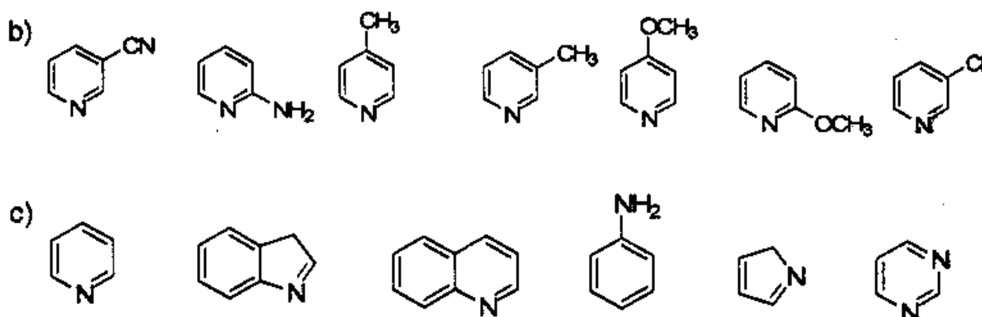






1.27. So sánh và giải thích tính base của các hợp chất sau đây:





1.28. Lập bảng so sánh phản ứng thế ái nhân đơn phân tử và lưỡng phân tử giữa dẫn xuất alkyl halide (halogenua) với NaOH trong hỗn hợp ethanol và nước, dựa trên các tiêu chí sau đây:

a) Tính lập thể của phản ứng

b) Bậc phản ứng trong điều kiện phản ứng thông thường

c) Khả năng xảy ra sự chuyển vị

d) Tốc độ phản ứng tương đối giữa các dẫn xuất CH_3X, C_2H_5X, *iso*-C_3H_7X, *tert*-C_4H_9X

e) Tốc độ phản ứng tương đối giữa các dẫn xuất RCl, RBr, RI

f) Ảnh hưởng của nhiệt độ lên tốc độ phản ứng

g) Sự biến đổi tốc độ phản ứng trong điều kiện thông thường khi nồng độ [RX] tăng gấp đôi, các điều kiện khác không đổi

h) Sự biến đổi tốc độ phản ứng trong điều kiện thông thường khi nồng độ [OH^-] tăng gấp đôi, các điều kiện khác không đổi

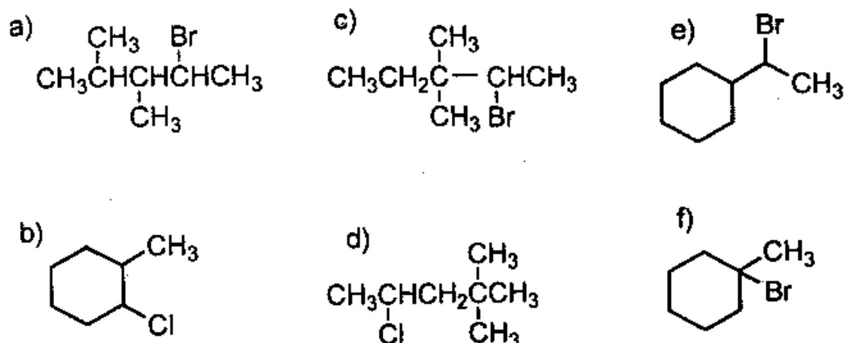
1.29. So sánh khả năng tham gia phản ứng thế ái nhân của các chất sau đây:

a) Khi phản ứng thực hiện trong điều kiện thế ái nhân lưỡng phân tử: 1-bromo-3-methylbutane, 2-bromo-2-methylbutane, 3-bromo-2-methylbutane, *p*-methoxybenzyl bromide.

b) Khi phản ứng thực hiện trong điều kiện thế ái nhân lưỡng phân tử: 1-bromobutane, 1-bromo-2,2-dimethylpropane, 1-bromo-2-methylbutane, 1-bromo-3-methylbutane, allyl bromide.

c) Khi phản ứng thực hiện trong điều kiện thế ái nhân đơn phân tử: 2-bromopentane, 2-chloropentane, 1-chloropentane, 3-bromo-3-methylpentane, *p*-methylbenzyl bromide.

1.30. Dẫn xuất alkyl hay cycloalkyl halide nào dưới đây khi tham gia phản ứng thế ái nhân, cho sản phẩm thế theo S_N1 khác với sản phẩm thế theo S_N2?



1.31. Dự đoán phản ứng nào trong các cặp phản ứng sau đây cho tỷ lệ sản phẩm thế / phản ứng tách loại cao hơn?

a) Xử lý $CH_3CHBrCH_3$ với I^- hoặc Cl^-

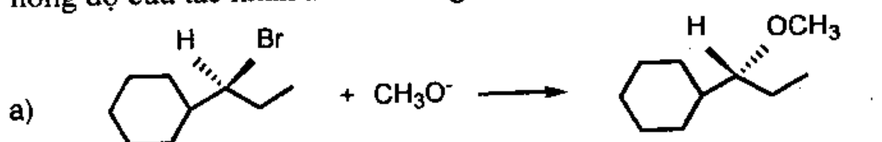
b) Xử lý $CH_3CHBrCH_3$ với CH_3S^- hoặc CH_3O^-

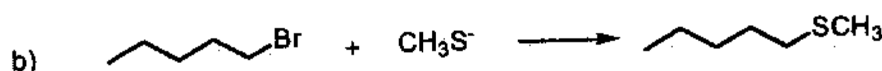
c) Gia nhiệt $(CH_3)_2CHCBr(CH_3)_2$ hoặc $CH_3CH_2CH_2CBr(CH_3)_2$ trong hỗn hợp ethanol / nước

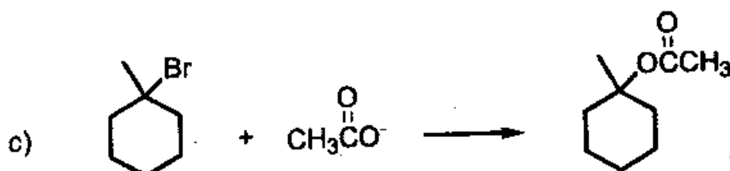
d) Gia nhiệt $C_6H_5CH_2CH_2Br$ hoặc $CH_3CH_2CH_2Br$ với $NaOCH_2CH_3$ trong ethanol.

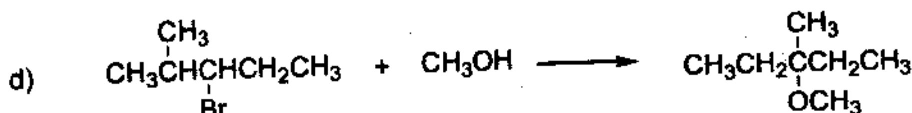
e) Gia nhiệt bromocyclohexane với $NaOCH_3$ trong methanol hoặc với $NaOC(CH_3)_3$ trong *tert*-butyl alcohol.

1.32. Trong các phản ứng sau đây, phản ứng nào có tốc độ tăng lên khi nồng độ của tác nhân ái nhân tăng lên?



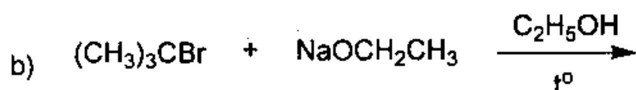


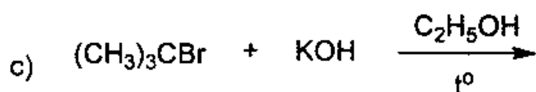


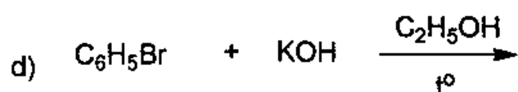


1.33. Xác định sản phẩm chính và loại cơ chế liên quan của các phản ứng sau đây:



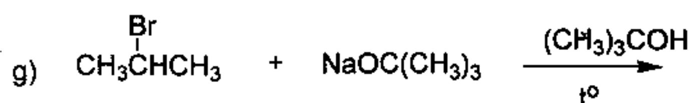


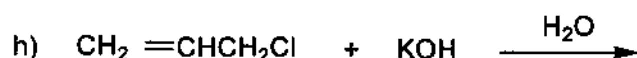


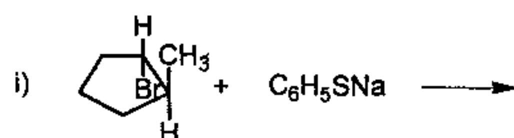




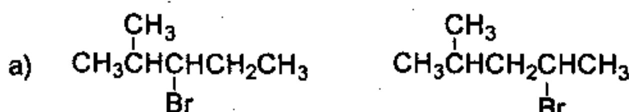


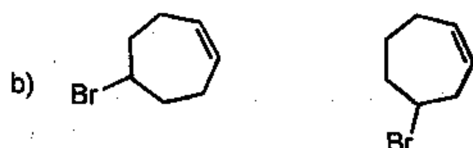


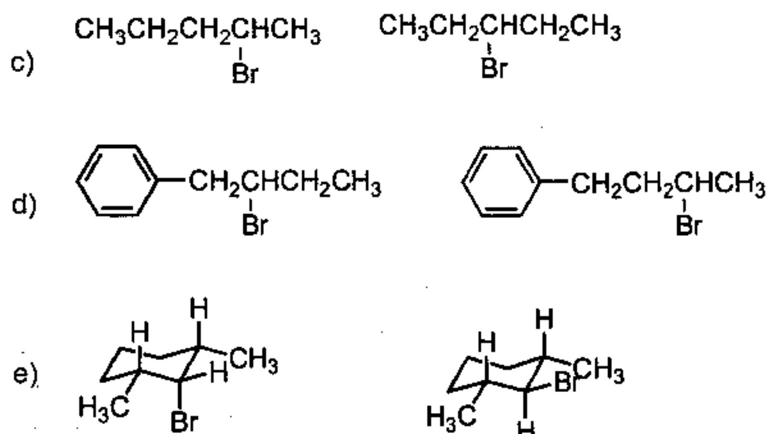




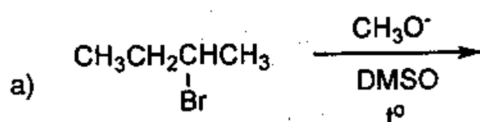
1.34. Dẫn xuất halide nào trong các cặp sau đây có khả năng tham gia phản ứng tách loại lưỡng phân tử dễ hơn?

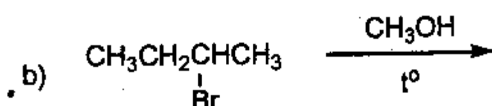


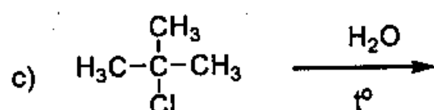


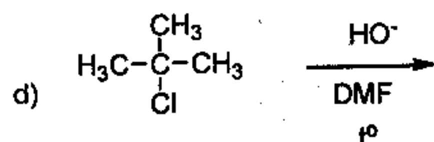


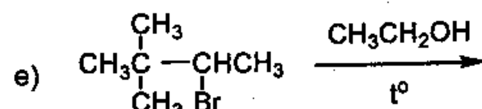
1.35. Khi cho các dẫn xuất sau đây tham gia phản ứng tách loại, phản ứng tách loại đơn phân tử hay lưỡng phân tử sẽ xảy ra? Xác định sản phẩm của phản ứng (chưa quan tâm đến các đồng phân lập thể).

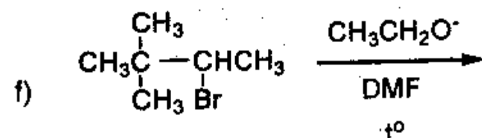


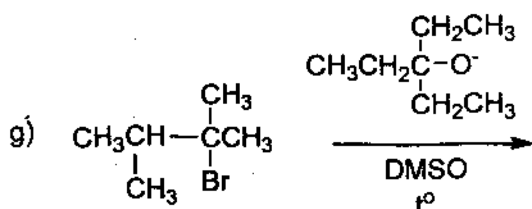


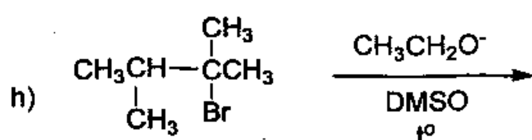


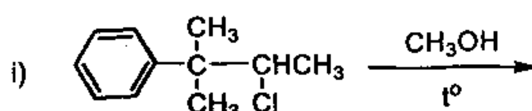






g) 

h) 

i) 

1.36. Trong các dẫn xuất alkyl bromide sau đây, khi tham gia phản ứng với các điều kiện trình bày dưới đây, dẫn xuất nào sẽ cho chủ yếu là sản phẩm thế, chỉ có sản phẩm tách loại, cả sản phẩm thế và sản phẩm tách loại, hoặc không tham gia phản ứng?

a) Xử lý với methanol ở điều kiện thuận lợi cho S_N1 / E1

b) Xử lý với CH_3ONa ở điều kiện thuận lợi cho S_N2 / E2

1. Bromobutane
2. 1-Bromo-2-methylpropane
3. 2-Bromobutane
4. 2-Bromo-2-methylpropane

1.37. Sử dụng công thức không gian ba chiều hoặc công thức chiếu Fisher, viết phương trình phản ứng và xác định tất cả các đồng phân lập thể (nếu có) của sản phẩm từ các phản ứng thế sau đây:

a) (*R*)-2-bromopentane + CH_3O^- ở nồng độ cao

b) (*R*)-2-bromopentane + CH_3OH

c) *trans*-1-chloro-2-methylcyclohexane + CH_3O^- ở nồng độ cao

d) *trans*-1-chloro-2-methylcyclohexane + CH_3OH

e) 3-bromo-2-methylpentane + CH_3OH

1.38. Xử lý các chất sau đây với dung dịch CH_3ONa đậm đặc trong dung môi DMSO ở nhiệt độ thường, xác định cấu hình tuyệt đối của các sản phẩm từ các phản ứng thế tương ứng:

a) (*2S,3S*)-2-chloro-3-methylpentane

b) (*2S,3R*)-2-chloro-3-methylpentane

c) (*2R,3S*)-2-chloro-3-methylpentane

d) (*2R,3R*)-2-chloro-3-methylpentane

e) (*3S,4S*)-3-bromo-4-methylhexane

f) (*3S,4R*)-3-bromo-4-methylhexane

g) (*3R,4R*)-3-bromo-4-methylhexane

h) (*3R,4S*)-3-bromo-4-methylhexane

1.39. Xử lý các chất sau đây với dung dịch CH_3ONa đậm đặc trong dung môi DMSO ở nhiệt độ cao, xác định đồng phân lập thể của sản phẩm chính từ các phản ứng tách loại tương ứng:

a) (*2S,3S*)-2-chloro-3-methylpentane

b) (*2S,3R*)-2-chloro-3-methylpentane

c) (*2R,3S*)-2-chloro-3-methylpentane

d) (*2R,3R*)-2-chloro-3-methylpentane

e) (*3S,4S*)-3-bromo-4-methylhexane

f) (*3S,4R*)-3-bromo-4-methylhexane

g) (*3R,4R*)-3-bromo-4-methylhexane

h) (*3R,4S*)-3-bromo-4-methylhexane

1.40. Giải thích các hiện tượng sau đây:

a) Đồng phân *cis*-1-bromo-2-ethylcyclohexane và đồng phân *trans*-1-bromo-2-ethylcyclohexane hình thành sản phẩm khác nhau khi tham gia phản ứng tách loại trong điều kiện lưỡng phân tử.

b) Đồng phân *cis*-1-bromo-4-*tert*-butylcyclohexane tham gia phản ứng tách loại lưỡng phân tử với tốc độ lớn hơn so với đồng phân *trans*-1-bromo-4-*tert*-butylcyclohexane.

c) Đồng phân *trans*-1-chloro-2-methylcyclohexane hình thành hai sản phẩm cycloalkene trong điều kiện phản ứng tách loại lưỡng phân tử nhưng chỉ hình thành một sản phẩm cycloalkene duy nhất trong điều kiện tách loại đơn phân tử.

1.41. Xử lý 1-chloro-2-isopropylcyclopentane với CH_3ONa ở nồng độ cao trong DMSO:

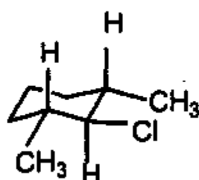
a) Xác định đồng phân lập thể của tất cả các sản phẩm có thể hình thành khi bắt đầu bằng đồng phân *cis* và khi bắt đầu bằng đồng phân *trans*.

b) Hoạt tính quang học của các sản phẩm trong hai trường hợp khác nhau như thế nào?

c) Đồng phân *cis* hay đồng phân *trans* tham gia phản ứng thế dễ hơn?

d) Đồng phân *cis* hay đồng phân *trans* tham gia phản ứng tách loại dễ hơn?

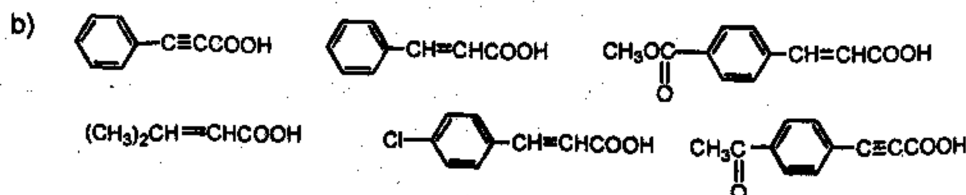
1.42. Khi cho đồng phân sau đây của 2-chloro-1,3-dimethylcyclohexane tham gia phản ứng với CH_3ONa đậm đặc trong dung môi DMSO để thúc đẩy phản ứng xảy ra theo điều kiện $S_N2/E2$, chỉ có duy nhất một sản phẩm được hình thành. Tuy nhiên, khi xử lý với CH_3ONa loãng trong dung môi CH_3OH để thúc đẩy phản ứng xảy ra theo điều kiện $S_N1/E1$, mười sản phẩm được hình thành. Xác định các sản phẩm của phản ứng trong hai trường hợp nói trên.



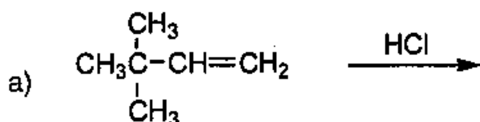
1.43. So sánh khả năng tham gia phản ứng cộng hợp ái điện tử vào liên kết đôi C=C hay liên kết ba C≡C của các chất sau đây với một tác nhân ái điện tử nào đó:

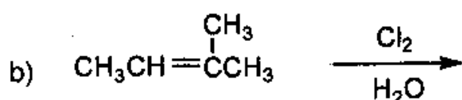
a) 



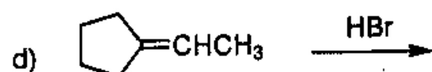
b) 

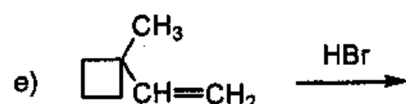
1.44. Xác định sản phẩm chính của các phản ứng sau đây (chưa cần quan tâm đến đồng phân lập thể):

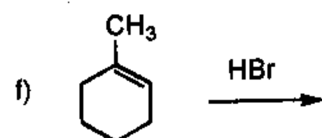
a) 

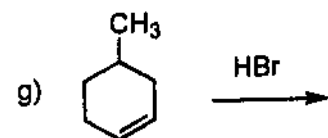
b) 

c) 

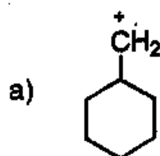
d) 

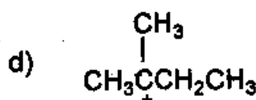
e) 

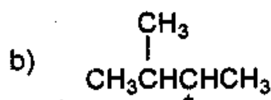
f) 

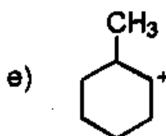
g) 

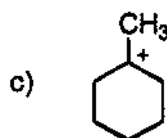
1.45. Trong các carbocation là sản phẩm trung gian của các phản ứng cộng hợp ái điện tử sau đây, cation nào có khả năng thực hiện quá trình chuyển vị?

a) 

d) 

b) 

e) 

c) 

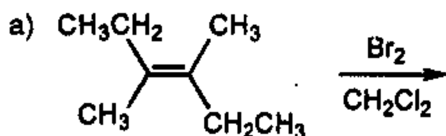
f) 

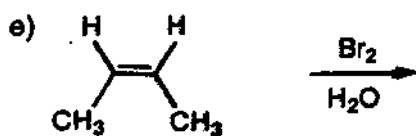
1.46. Thực hiện phản ứng giữa cyclohexene và Br_2:

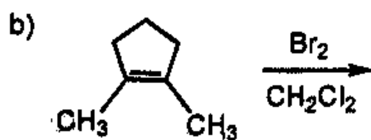
a) Các sản phẩm chủ yếu nào có thể hình thành khi sử dụng dung môi cho phản ứng là H_2O thay cho CH_2Cl_2?

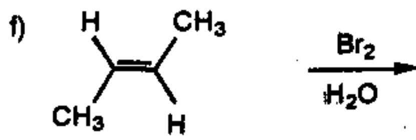
b) Trình bày cơ chế phản ứng trong trường hợp này?

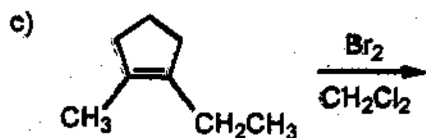
1.47. Xác định tất cả các đồng phân lập thể có thể hình thành từ các phản ứng cộng hợp ái điện tử sau đây:

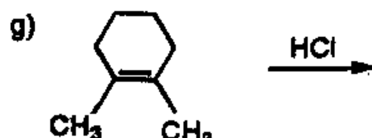
a) 

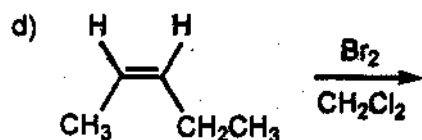
e) 

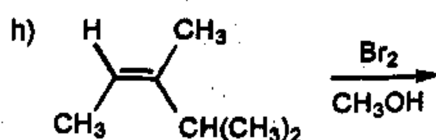
b) 

f) 

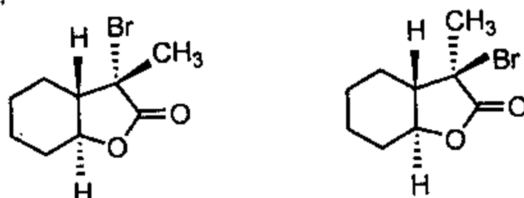
c) 

g) 

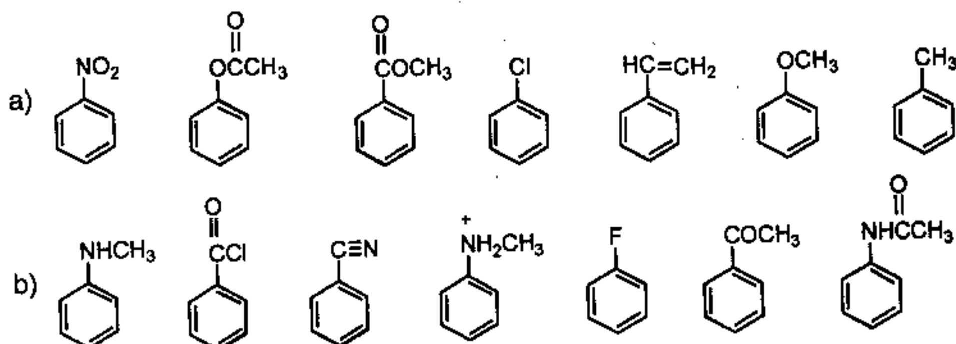
d) 

h) 

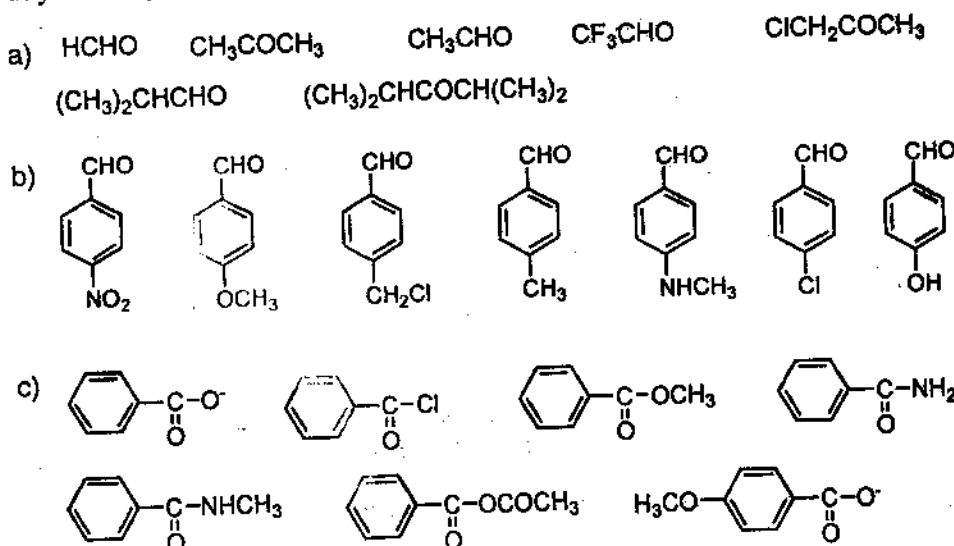
1.48. Khi cho hai dẫn xuất sau đây tham gia phản ứng tách loại trong điều kiện tách loại đơn phân tử, cả hai dẫn xuất đều hình thành một sản phẩm. Tuy nhiên, nếu thực hiện phản ứng trong điều kiện tách loại lưỡng phân tử, sẽ hình thành hai sản phẩm khác nhau. Giải thích hiện tượng này và xác định các sản phẩm có thể hình thành trong các trường hợp nói trên.



1.49. So sánh khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử của các dẫn xuất từ benzene sau đây với một tác nhân ái điện tử nào đó:



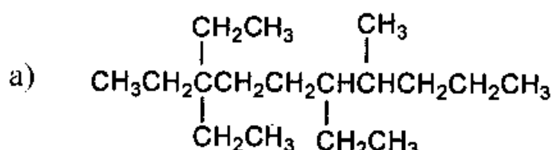
1.50. So sánh khả năng tham gia phản ứng của các hợp chất carbonyl sau đây với một tác nhân ái nhân nào đó:

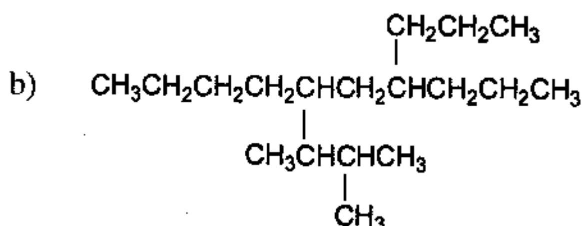


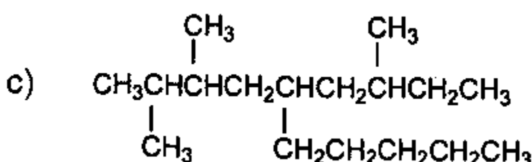
Chương 2

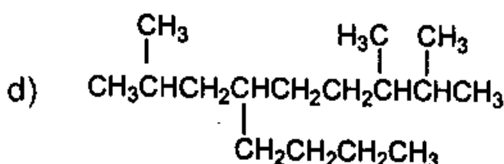
CÁC HỢP CHẤT HYDROCARBON NO

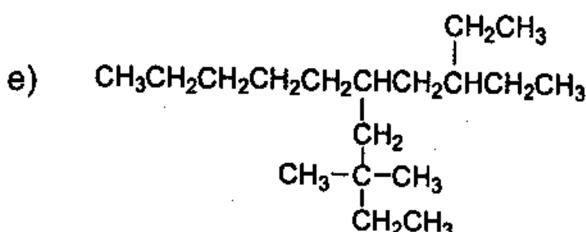
2.1. Gọi tên các hợp chất alkane sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

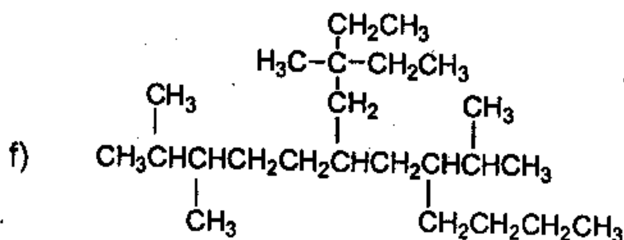
a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

f) 

2.2. Xác định công thức cấu tạo của các hợp chất alkane có tên sau đây, để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần viết đầy đủ:

a) 6-isopropyl-2,3,9-trimethyl-5-(3-methylbutan-2-yl)decane

b) 4-ethyl-6-isopropyl-2,3,9-trimethyl-5-(3-methylbutan-2-yl)decane

c) 7-*sec*-butyl-6-isobutyl-2,4,5,11,12-pentamethyltetradecane

d) 6-*sec*-butyl-7-isopropyl-2,3,4,11,12-pentamethyl-10-(3-methylbutan-2-yl)tetradecane

e) 7-ethyl-4,11-diisopropyl-2,3,5,6,12,13-hexamethyl-8-(3-methylpentan-2-yl)tetradecane

f) 8-*sec*-butyl-4-isopropyl-2,3,5,6,7,10,12,13-octamethyl-9-(3-methylbutan-2-yl)tetradecane

2.3. Khi thực hiện phản ứng giữa các alkane sau đây với Cl_2 ở nhiệt độ thường, với sự trợ giúp của ánh sáng tử ngoại, có khả năng thu được bao nhiêu dẫn xuất alkyl chloride? Xác định tỷ lệ % của các sản phẩm sinh ra trong các phản ứng này:

a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

b)
$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH_3 \\ \quad\;\;\, | \\ CH_3CHCH_2CH_2CHCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad\; CH_3 \end{array}$$

c)
$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH_3 \\ \quad\;\;\, | \\ CH_3CHCH_2CH_2CH_3 \end{array}$$

d)
$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH_3 \qquad\;\; CH_3 \\ \quad\;\;\, | \qquad\qquad\;\;\, | \\ CH_3CCH_2CH_2CHCH_3 \\ \quad\;\;\, | \\ \quad\;\; CH_3 \end{array}$$

2.4. Thực hiện phản ứng giữa cyclopentane với một lượng dư Cl_2 ở nhiệt độ cao để hình thành sản phẩm dichlorocyclopentane.

a) Trình bày cơ chế phản ứng hình thành sản phẩm 1,2-dichlorocyclopentane.

b) Phản ứng có khả năng hình thành bao nhiêu sản phẩm dichlorocyclopentane, tính cả các đồng phân lập thể?

2.5. So sánh độ bền của các gốc tự do sau đây:

a) $CH_3CH_2\dot{C}(CH_3)_2$ $CH_3\dot{C}HCH_3$ $C_6H_5\dot{C}HCH_3$ $CH_3CH{=}CHCH_2\dot{C}H_2$ $C_6H_5\dot{C}H_2CH{=}CH_2$

b) $\dot{C}H_2CH_2CH_2CH{=}CH_2$ $CH_3CH_2\dot{C}HCH{=}CH_2$ $CH_3CH_2CH_2CH{=}\dot{C}H$ $CH_3\dot{C}HCH_2CH{=}CH_2$

2.6. Khi thực hiện phản ứng giữa các alkane sau đây với Br_2 ở nhiệt độ 125 °C, với sự trợ giúp của ánh sáng tử ngoại, có khả năng thu được bao nhiêu dẫn xuất alkyl bromide? Xác định tỷ lệ % của các sản phẩm sinh ra trong các phản ứng này:

a) 2-methylpropane

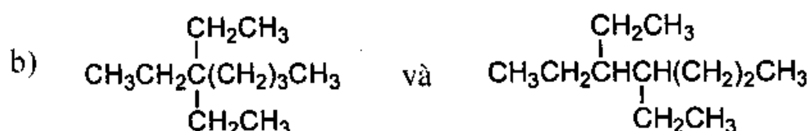
b) *n*-pentane

c) 2,5-dimethylhexane

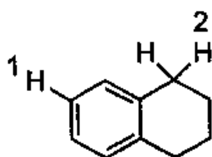
d) 2-methylpentane

2.7. So sánh khả năng tham gia phản ứng thế một lần với Br_2 ở nhiệt độ 125°C của các trường hợp sau đây:

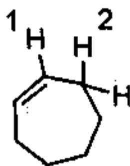




c) Phản ứng ở vị trí hydrogen 1 và hydrogen 2 của hợp chất



d) Phản ứng ở vị trí hydrogen 1 và hydrogen 2 của hợp chất



2.8. Xác định công thức cấu tạo của alkane trong các trường hợp sau:

a) Alkane có công thức phân tử là C_5H_{12}, khi tham gia phản ứng thế một lần với Cl_2 ở điều kiện thích hợp chỉ hình thành duy nhất một sản phẩm thế.

b) Alkane có công thức phân tử là C_7H_{16}, khi tham gia phản ứng thế một lần với Cl_2 ở điều kiện thích hợp, có khả năng hình thành bảy sản phẩm thế khác nhau (không tính các đồng phân lập thể).

2.9. Xác định công thức cấu tạo của các alkane có trọng lượng phân tử 86 trong các trường hợp sau (không tính các đồng phân lập thể của sản phẩm thế với Cl_2). Để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần phải viết rõ.

a) Có thể hình thành hai sản phẩm thế một lần khi phản ứng với Cl_2 ở nhiệt độ cao hoặc khi có mặt ánh sáng tử ngoại?

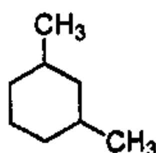
b) Có thể hình thành ba sản phẩm thế một lần khi phản ứng với Cl_2 ở nhiệt độ cao hoặc khi có mặt ánh sáng tử ngoại?

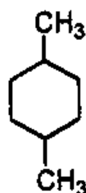
c) Có thể hình thành bốn sản phẩm thế một lần khi phản ứng với Br_2 ở nhiệt độ cao hoặc khi có mặt ánh sáng tử ngoại?

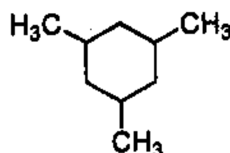
d) Có thể hình thành năm sản phẩm thế một lần khi phản ứng với Br_2 ở nhiệt độ cao hoặc khi có mặt ánh sáng tử ngoại?

e) Hợp chất alkane ở câu a) có khả năng hình thành bao nhiêu sản phẩm thế hai lần khi phản ứng với một lượng dư Cl_2?

2.10. Thực hiện phản ứng thế một lần giữa các hợp chất sau đây với Cl_2 ở nhiệt độ thường, với sự trợ giúp của ánh sáng tử ngoại. Xác định đồng phân chiếm tỷ lệ cao nhất trong tất cả các sản phẩm thế một lần có thể hình thành?

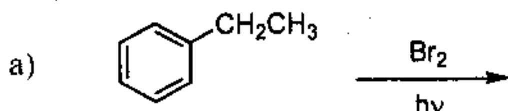


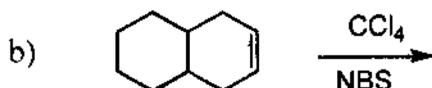


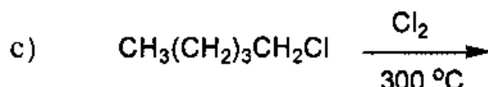


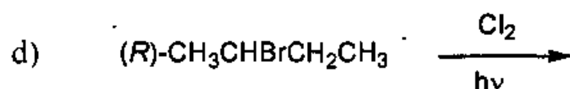
Nếu thực hiện phản ứng tương tự với Br_2 ở nhiệt độ khoảng 125 °C, đồng phân chiếm tỷ lệ cao nhất trong hỗn hợp sản phẩm thế một lần có tương tự trường hợp phản ứng với Cl_2 hay không?

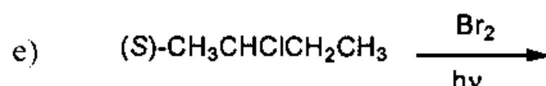
2.11. Dự đoán tất cả những sản phẩm chủ yếu có thể hình thành của các phản ứng sau đây, bao gồm các đồng phân lập thể với công thức chiếu Fisher hoặc công thức không gian ba chiều:

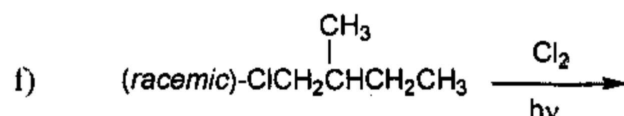




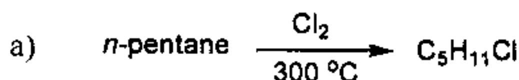


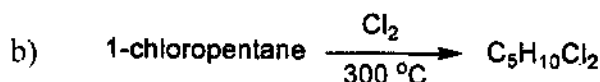






2.12. Xác định tất cả các đồng phân chủ yếu có thể hình thành của các phản ứng sau đây, bao gồm các đồng phân lập thể với công thức chiếu Fisher hoặc công thức không gian ba chiều:









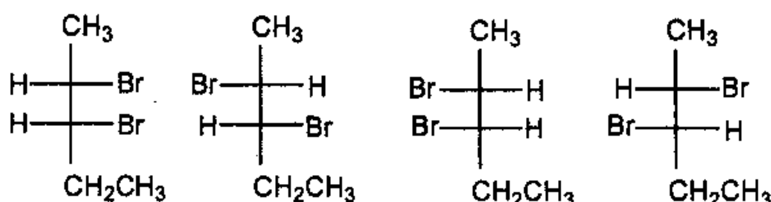
2.13. Thực hiện phản ứng thế một lần giữa Br_2 và methylcyclohexane ở nhiệt độ 125 °C:

a) Xác định tất cả các sản phẩm thế một lần có thể hình thành (không tính các đồng phân lập thể)?

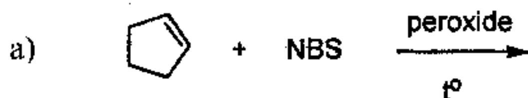
b) Xác định đồng phân chiếm tỷ lệ cao nhất trong hỗn hợp các sản phẩm thế một lần?

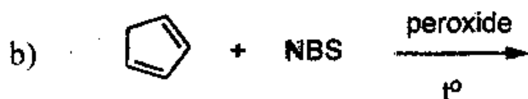
c) Nếu tính cả các đồng phân lập thể, phản ứng có thể hình thành tất cả bao nhiêu sản phẩm thế một lần?

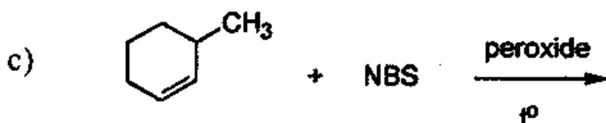
2.14. Khi thực hiện phản ứng thế một lần giữa đồng phân (*S*)-2-bromopentane với Br_2 ở nhiệt độ 125 °C để hình thành các sản phẩm 2,3-dibromopentane. Trong các đồng phân sau đây, đồng phân nào không phải là sản phẩm từ phản ứng nói trên? Giải thích?

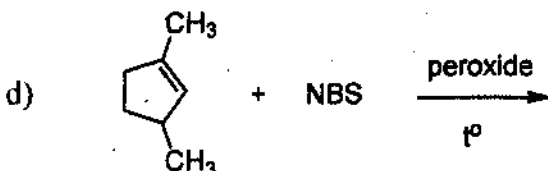


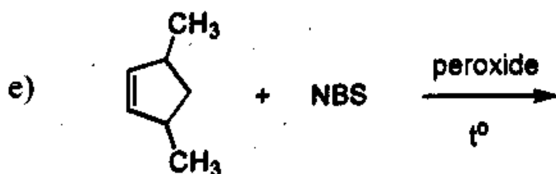
2.15. Xác định sản phẩm chính từ các phản ứng thế theo cơ chế gốc tự do sau đây, không tính các đồng phân lập thể:

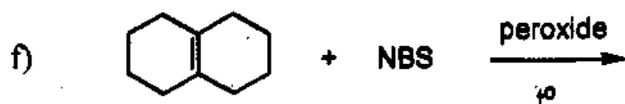
a) 

b) 

c) 

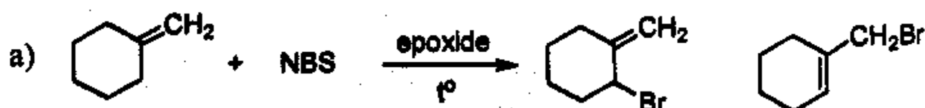
d) 

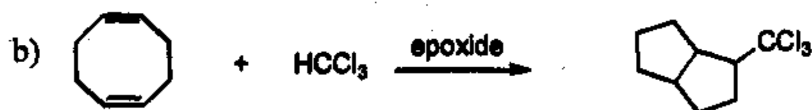




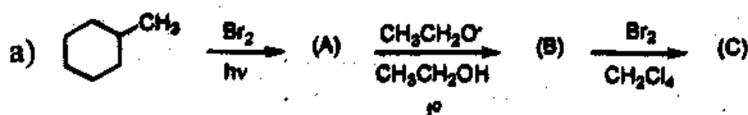
2.16. Phản ứng theo cơ chế gốc tự do giữa *n*-propyl hay isopropyl bromide với Cl_2 ở nhiệt độ cao đều cho cùng một sản phẩm chính là 2-chloropropane. Tương tự như vậy, cả isobutyl và *tert*-butyl bromide khi tham gia phản ứng với Cl_2 đều cho cùng một sản phẩm chính là 1-bromo-2-chloro-2-methylpropane. Giải thích hiện tượng này?

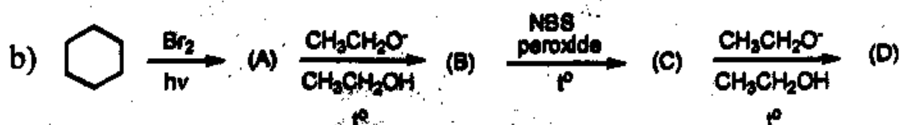
2.17. Giải thích cơ chế hình thành của các sản phẩm thế trong các phản ứng sau đây:

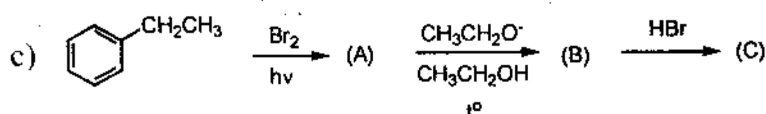


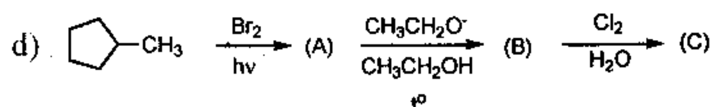


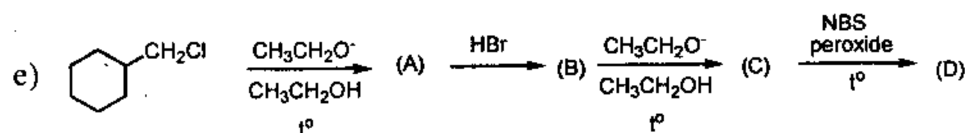
2.18. Hoàn thành các chuỗi phản ứng sau đây (tính cả các đồng phân lập thể nếu có):





c) 

d) 

e) 

2.19. Hoàn thành các phản ứng sau đây:

a) isobutyl bromide + Mg/ether khan

b) *tert*-butyl bromide + Mg/ether khan

c) Sản phẩm câu a) + H_2O

d) Sản phẩm câu b) + H_2O

e) Sản phẩm câu a) + D_2O

f) *sec*-butyl chloride + Li, sau đó + CuI

g) Sản phẩm câu f) + ethyl bromide

2.20. Từ 1-bromo-3-methylbutane, các hợp chất hữu cơ gồm một hay hai nguyên tử carbon và các hợp chất vô cơ tự chọn, hãy điều chế các chất sau đây:

a) 2-methylbutane

b) 2,7-dimethyloctane

c) 2-methylhexane

2.21. Đề xuất quy trình điều chế các chất sau đây:

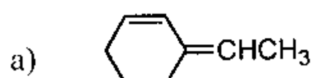
a) $^{14}CH_3{}^{14}CH_2{}^{14}CH_3$ từ $^{14}CH_3I$ và các chất vô cơ tự chọn

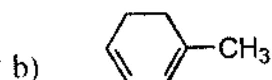
b) $CH_3CHDCH_2CH_3$ từ CH_3I và các chất vô cơ tự chọn

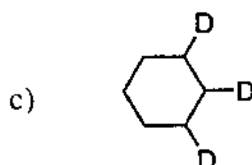
c) $(CH_3)_2CH^{14}CH_3$ từ CH_3I, $^{14}CH_3I$ và các chất vô cơ tự chọn

d) $(CH_3)_2C(^{14}CH_3)_2$ từ CH_3I, $^{14}CH_3I$ và các chất vô cơ tự chọn

2.22. Từ cyclohexane và các hợp chất mạch hở cùng với các chất vô cơ tự chọn, hãy điều chế các chất sau đây:

a) 

b) 

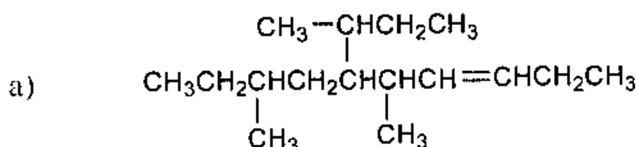
c) 

Chương 3

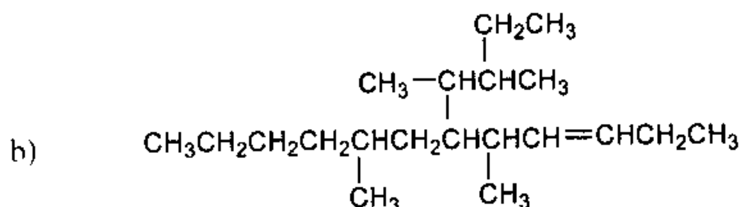
CÁC HỢP CHẤT HYDROCARBON KHÔNG NO

3.1. Gọi tên các hợp chất hydrocarbon không no sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

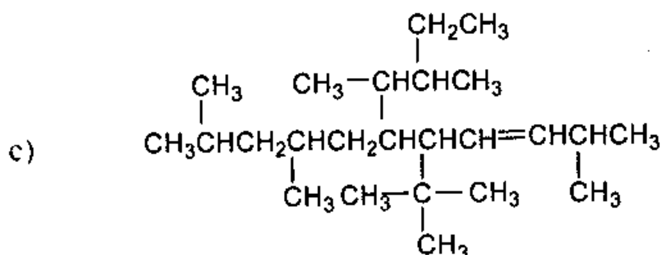
a)



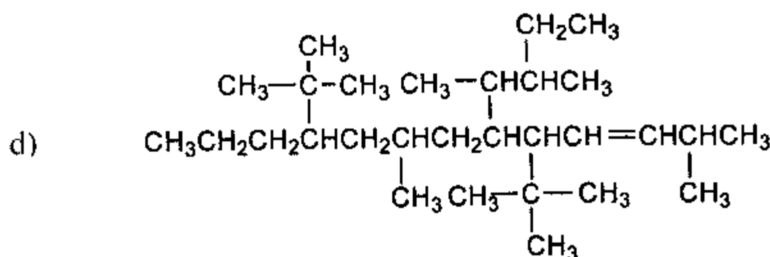
b)



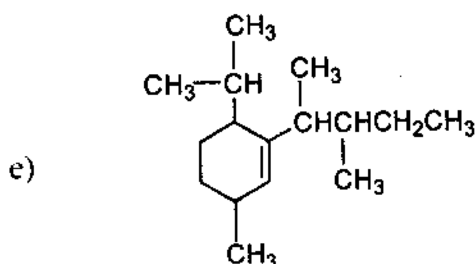
c)



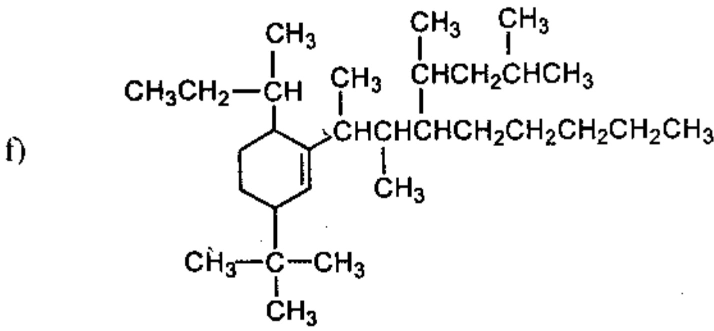
d)



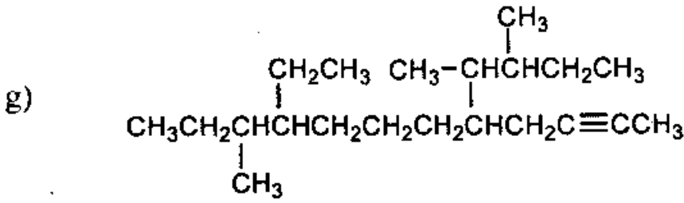
e)



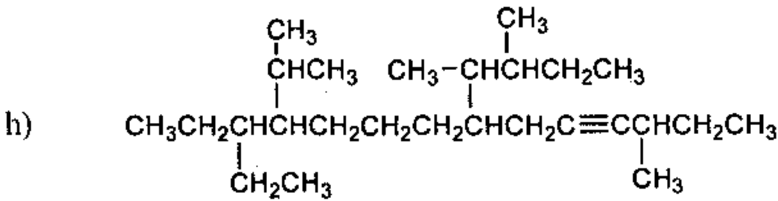
f)


CH3
CH3CH2—CH
CH3
CH3
CH3
CHCH2CHCH3
CHCHCHCH2CH2CH2CH2CH3
CH3
CH3—C—CH3
CH3

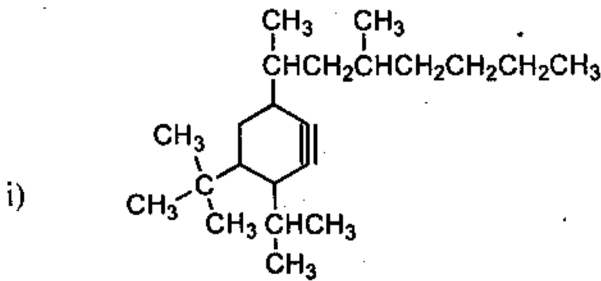
g)


CH3
CH2CH3 CH3−CHCHCH2CH3
CH3CH2CHCHCH2CH2CH2CHCH2C≡CCH3
CH3

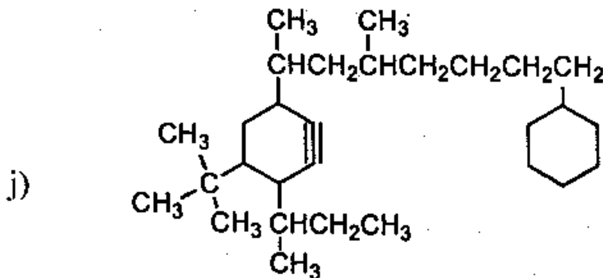
h)


CH3
CH3
CHCH3 CH3−CHCHCH2CH3
CH3CH2CHCHCH2CH2CH2CHCH2C≡CCHCH2CH3
CH2CH3
CH3

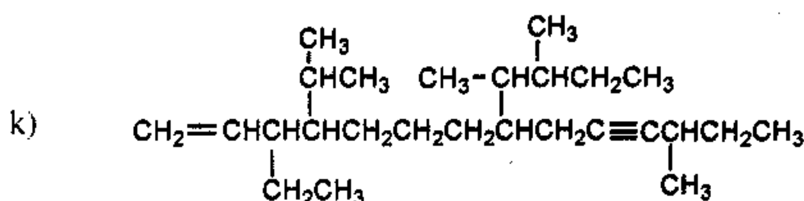
i)


CH3 CH3
CHCH2CHCH2CH2CH2CH3
CH3
CH3
C
CH3 CHCH3
CH3

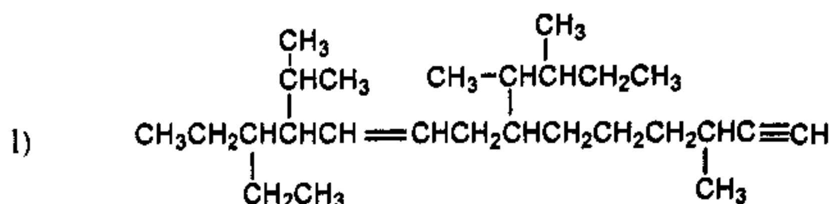
j)


CH3 CH3
CHCH2CHCH2CH2CH2CH2
CH3
CH3
C
CH3 CHCH2CH3
CH3

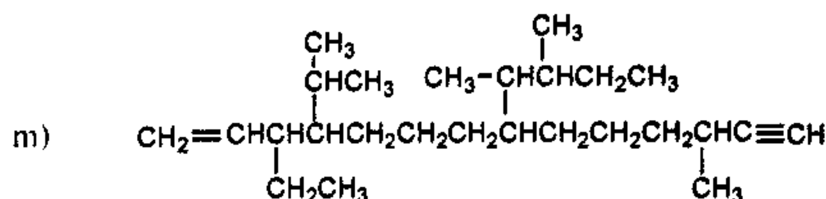
k)



l)



m)



3.2. Xác định công thức cấu tạo của các hợp chất hydrocarbon không no có tên sau đây, để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần viết đầy đủ:

a) (*Z*)-6-methyl-7-(3-methylpentan-2-yl)-9-dodecene

b) (*E*)-7-*tert*-butyl-4-ethyl-8-isopropyl-3,12-dimethyl-7-tetradecene

c) (*E*)-10-isopropyl-3,4,9,13-tetramethyl-6-(3-methylpentan-2-yl)-4-tetradecene

d) (Z)-5-isopropyl-2,6,11,12-tetramethyl-9-(2-methylbutyl)-5-tetradecene

e) (*Z*)-6-tert-butyl-11-ethyl-2,12-dimethyl-9-(2-methylpentyl)-5-vinyl-6-tetradecene

f) (*E*)-6-allyl-9-tert-butyl-2-methyl-5-(pentan-3-yl)-5-dodecene

g) 5-*tert*-butyl-1-(4-methylpentan-2-yl)-3-vinyl-1-cyclohexene

h) 3-allyl-5-*tert*-butyl-1-(4-cyclohexylpentan-2-yl)-1-cyclohexene

i) 4,5,6-trimethyl-10-(2-methylpentan-3-yl)-1-tetradecen-13-yne

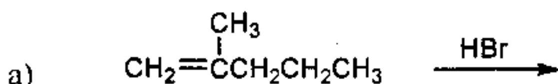
j) (*E*)-10,11-diethyl-9-methyl-5-(2-methylpentan-3-yl)-7-tetradecen-1-yne

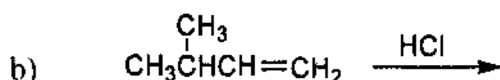
k) (*E*)-4-isopropyl-6-methyl-10-(2-methylpentan-3-yl)-5-propyl-2-tetradecen-11-yne

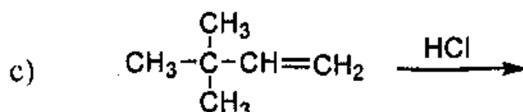
l) (*3E,7E*)-11-isopropyl-2,12-dimethyl-6-(3-methylpentan-2-yl)-3,7-tetradecadiene

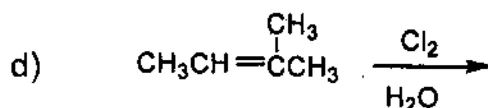
m) (*3Z,7E,11E*)-3-ethyl-4-isopropyl-2,11,13-trimethyl-9-(3-methylpentan-2-yl)-3,7,11-tetradecatriene

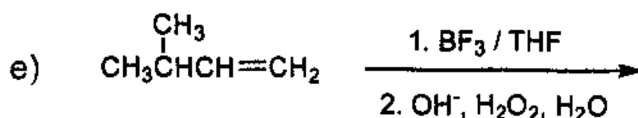
3.3. Hoàn thành các phản ứng sau đây, chưa quan tâm đến các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

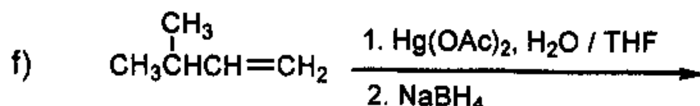


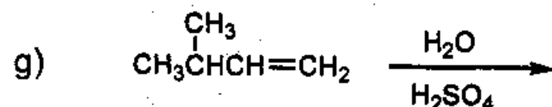


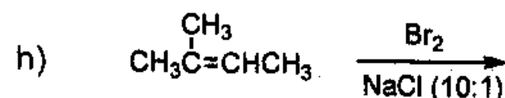




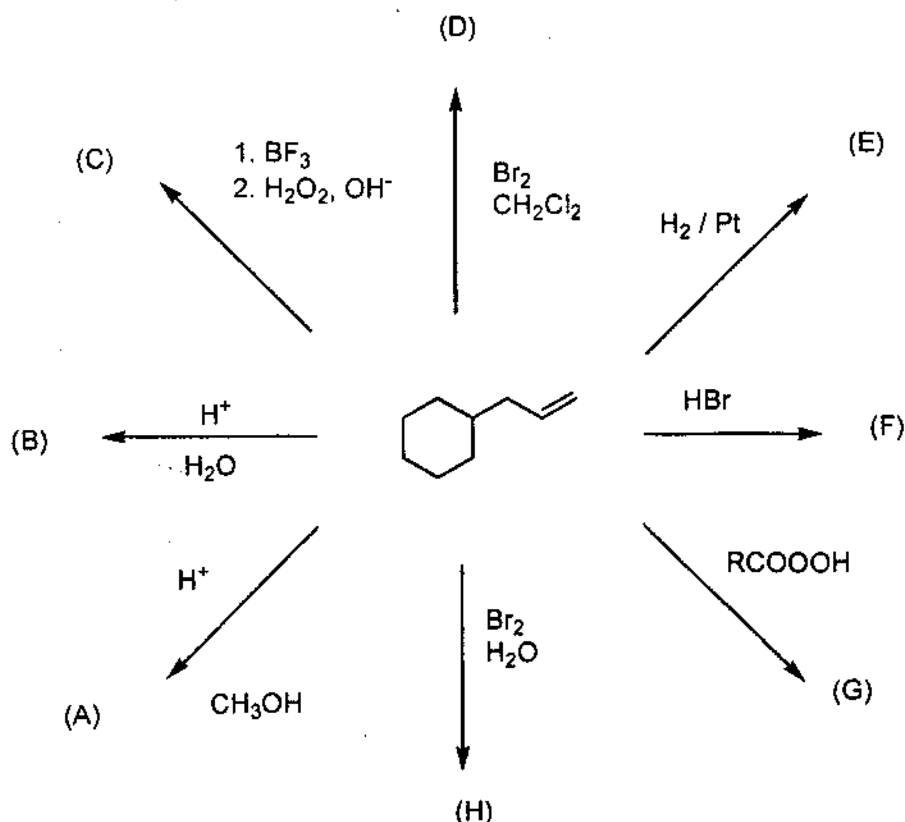








3.4. Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:



3.5. Hoàn thành các phản ứng sau đây, xác định tất cả các đồng phân lập thể (nếu có) của sản phẩm từ phản ứng bằng công thức không gian ba chiều hoặc bằng công thức chiếu Fisher:

a) (*R*)-3-chloro-1-butene + HBr

b) *cis*-3,4-dimethyl-3-hexene + HCl

c) *cis*-2,3-dideuterio-2-pentene + H_2 / Pt

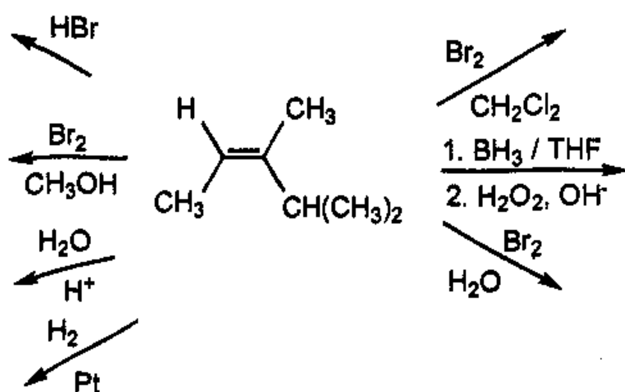
d) *cis*-2-pentene + RCOOOH

e) *trans*-2-pentene + RCOOOH

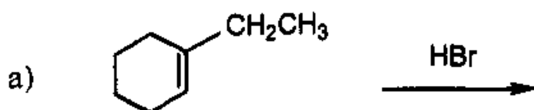
f) *trans*-2-pentene + Br_2 / CH_2Cl_2

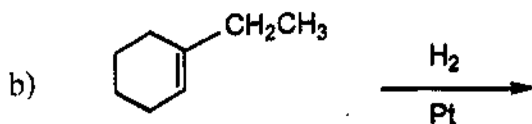
g) *cis*-2-pentene + Cl_2 / CH_2Cl_2

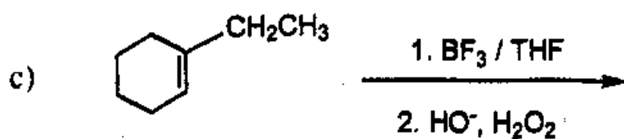
3.6. Xác định sản phẩm của các phản ứng sau đây, bao gồm cả các đồng phân lập thể theo cả công thức không gian ba chiều và công thức chiếu Fisher. Xác định cấu hình tuyệt đối của các sản phẩm theo hệ danh pháp *(R)-(S)*:

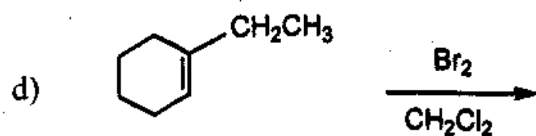


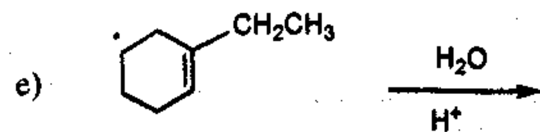
3.7. Hoàn thành các phản ứng sau đây, xác định tất cả các đồng phân lập thể (nếu có) của sản phẩm từ phản ứng:

a) 

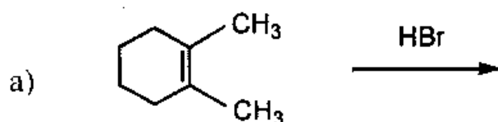
b) 

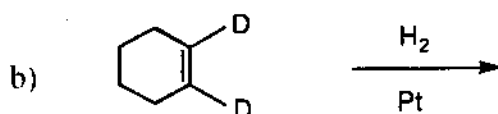
c) 

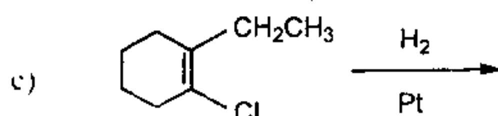
d) 

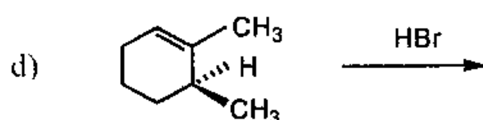
e) 

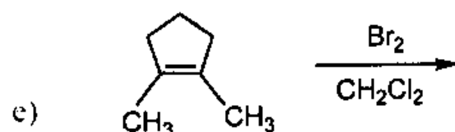
3.8. Hoàn thành các phản ứng sau đây, xác định tất cả các đồng phân lập thể (nếu có) của sản phẩm từ phản ứng:

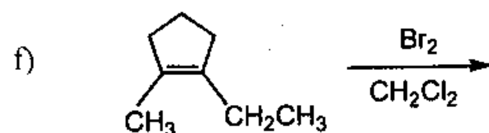
a) 

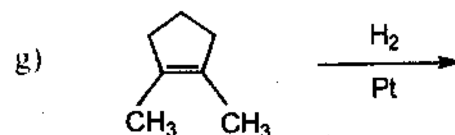
b) 

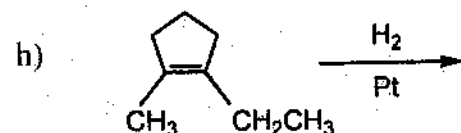
c) 

d) 

e) 

f) 

g) 

h) 

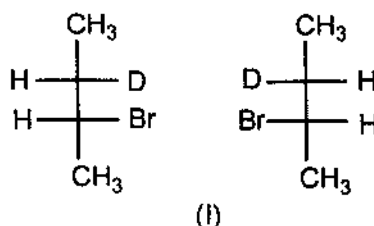
3.9. Khi được xử lý với dung dịch $KMnO_4$ loãng ở nhiệt độ thấp, từ đồng phân *cis*-2-butene thu được sản phẩm 2,3-butanediol có nhiệt độ nóng chảy 34 °C, và từ đồng phân *trans*-2-butene cũng thu được sản phẩm 2,3-butanediol có nhiệt độ nóng chảy 19°C. Sản phẩm 2,3-butanediol này được nhận danh bằng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) và khối phổ (MS) thông thường. Cả hai sản phẩm diol này đều không có hoạt tính quang học. Tuy nhiên, khi thực hiện quá trình phân riêng hai đồng phân đối quang từ hỗn hợp racemic cho hai sản phẩm này, sản phẩm diol có nhiệt độ nóng chảy 19°C có thể phân riêng thành hai đồng phân khác nhau có hàm lượng bằng nhau, có hoạt tính quang học, làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực một góc như nhau nhưng ngược chiều với nhau. Trong khi đó, sản phẩm diol có nhiệt độ nóng chảy 34°C không thể phân riêng thành hai đồng phân bằng quy trình nói trên.

a) Giải thích các hiện tượng nói trên, và chỉ rõ đồng phân nào có nhiệt độ nóng chảy 19°C, đồng phân nào có nhiệt độ nóng chảy 34°C?

b) Nếu xử lý các hợp chất alkene nói trên với HCOOOH và sau đó thủy phân trong môi trường acid, sẽ xảy ra hiện tượng gì đối với các sản phẩm của phản ứng?

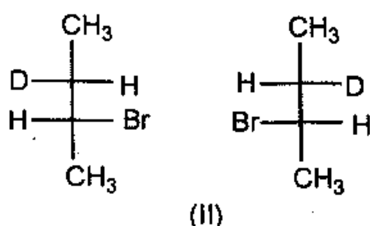
3.10. Xét các đôi đối quang sau đây:

- Đôi đối quang thứ nhất:



(I)

- Đôi đối quang thứ hai:



(II)

Khi xử lý đôi đối quang (I) với CH_3CH_2OK đậm đặc trong C_2H_5OH ở nhiệt độ cao, sẽ thu được đồng phân *cis*-2-butene chứa nguyên tử D và đồng phân *trans*-2-butene không chứa nguyên tử D. Trong khi xử lý đôi đối quang (II) trong điều kiện tương tự sẽ hình thành đồng phân

trans-2-butene chứa nguyên tử D và đồng phân *cis*-2-butene không chứa nguyên tử D. Giải thích hiện tượng này? Thực hiện phản ứng giữa các đồng phân alkene này với D_2 hoặc H_2 có mặt xúc tác platinum, sẽ thu được các sản phẩm alkane tương ứng. Xác định tất cả các đồng phân lập thể (nếu có) của sản phẩm alkane thu được?

3.11. Xác định tất cả các đồng phân lập thể của sản phẩm hình thành từ các phản ứng sau đây, chỉ rõ đồng phân *meso* nếu có:

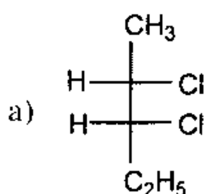
a) *(S)(Z)*-3-pentenol-2 và $KMnO_4$ loãng, hình thành sản phẩm có công thức phân tử $C_5H_{12}O_3$

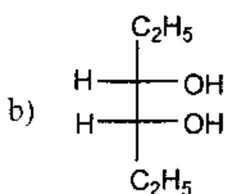
b) *(S)(Z)*-3-pentenol-2 và HCOOOH, sau đó thủy phân trong môi trường acid, hình thành sản phẩm có công thức phân tử $C_5H_{12}O_3$

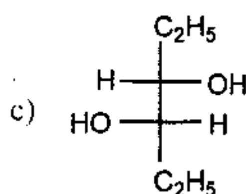
c) (*S*)-$HOCH_2CHOHCH=CH_2$ và $KMnO_4$ loãng, hình thành sản phẩm có công thức phân tử $C_4H_{10}O_4$

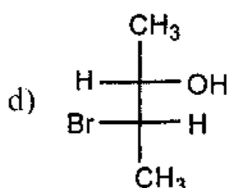
d) (*R*)-2-ethyl-3-methyl-1-pentene và H_2 với xúc tác platinum, hình thành sản phẩm có công thức phân tử C_8H_{18}

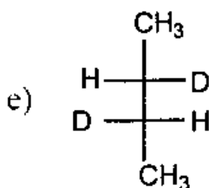
3.12. Xác định đồng phân hình học của các alkene được sử dụng để điều chế ra các hợp chất sau đây, cùng với các điều kiện thực hiện phản ứng thích hợp:

a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

3.13. Khi tham gia phản ứng tách loại với pyridine ở nhiệt độ thích hợp, hỗn hợp racemic của 1,2-dibromo-1,2-diphenylethane cho sản phẩm là *trans*-1-bromo-1,2-diphenylethene. Ngược lại, đồng phân *meso*-1,2-dibromo-1,2-diphenylethane cho sản phẩm là *trans*-1,2-diphenylethene. Giải thích hiện tượng này? Xử lý các sản phẩm alkene nói trên với dung dịch $KMnO_4$ loãng ở nhiệt độ thấp, hoặc với HCOOOH sau đó thủy phân trong môi trường acid. Xác định các đồng phân lập thể hình thành?

3.14. Giải thích cơ chế hình thành các sản phẩm của các phản ứng sau đây:

a) $CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2OH \xrightarrow{HCl}$ (2,2,4-trimethyl ring with O: CH_3, CH_3, CH_3, O)

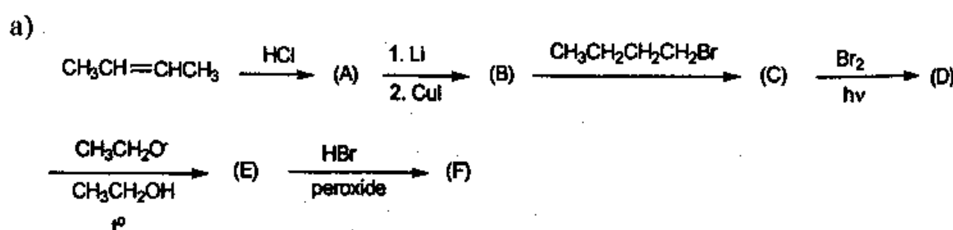
b) (cyclobutyl)$-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow{HBr}$ (cyclopentane: Br, CH_3, CH_3) + (cyclopentane: CH_3, Br, CH_3)

c) (cyclopentane: H_3C, $\overset{H}{\overset{|}{C}}=CH_2$) $\xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O}$ (cyclohexane: HO, CH_3, CH_3)

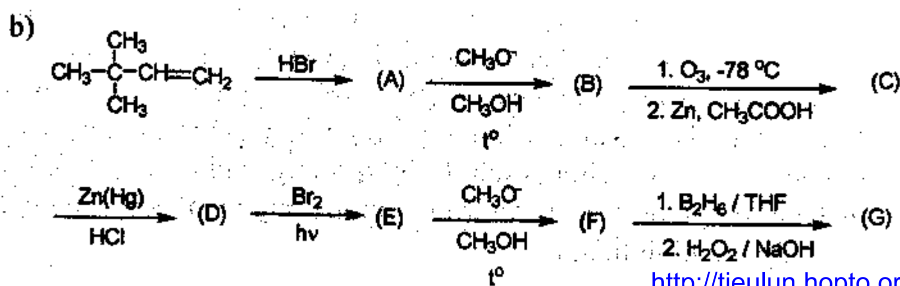
d) $C_6H_5CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} C_6H_5\overset{Br}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3$

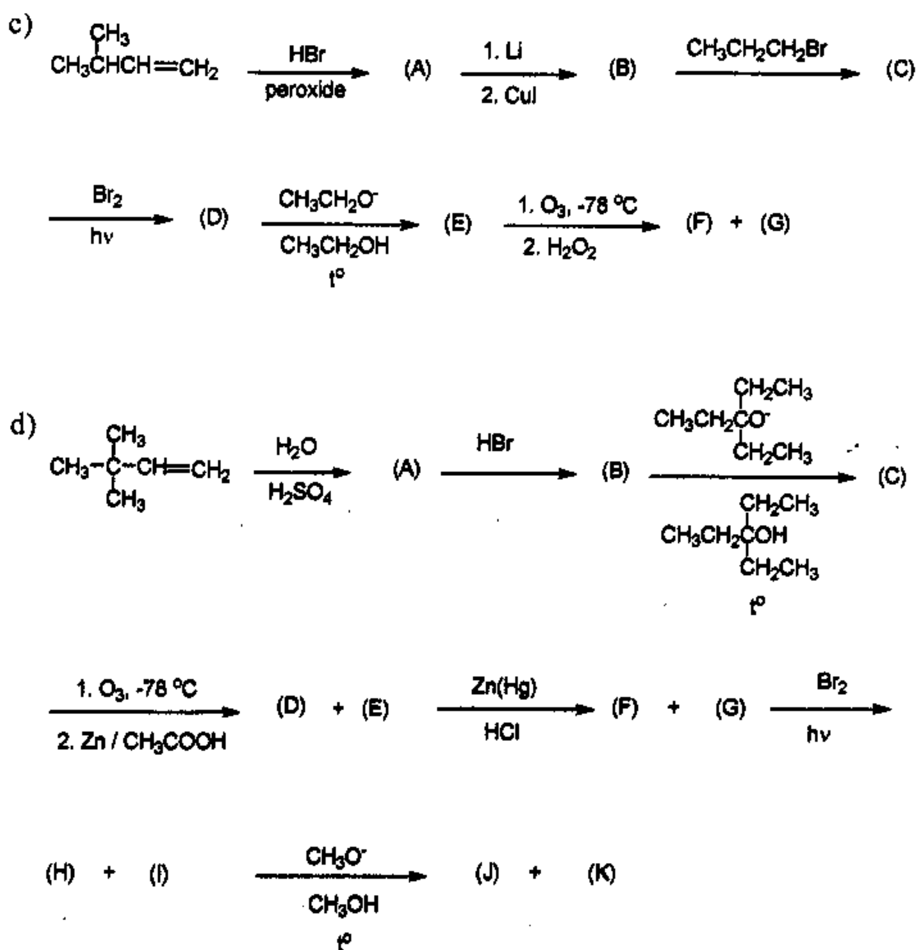
3.15. Hoàn thành các chuỗi phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể hình thành trong các phản ứng:

a)



b)





3.16. Đề xuất quy trình điều chế các chất sau đây từ các hợp chất alcohol có bốn nguyên tử carbon hay ít hơn và các chất vô cơ tự chọn:

a) 1,2-dichloropropane

b) 1,2-dichlorobutane

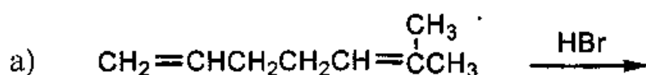
c) 1,2-propanediol

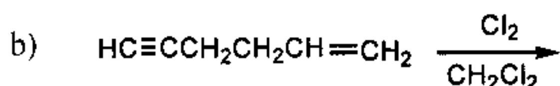
d) 1-bromo-2-methyl-2-propanol

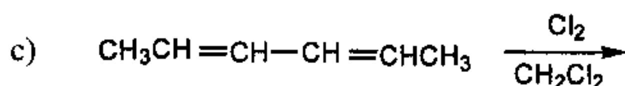
e) isobutane

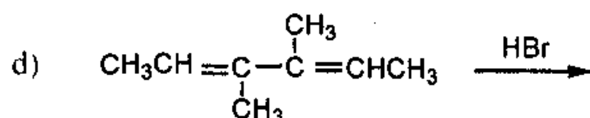
f) ethyl isopropyl ether

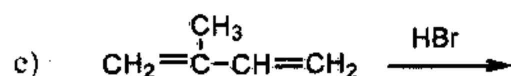
3.17. Hoàn thành các phản ứng sau đây trong đó tác chất được sử dụng theo tỷ lệ 1:1, chưa quan tâm đến các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

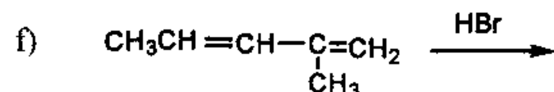


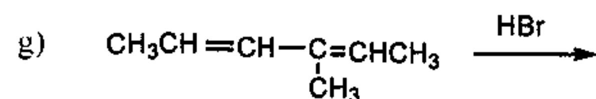


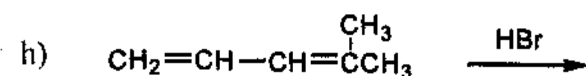




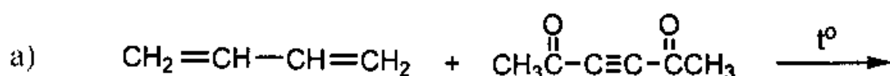


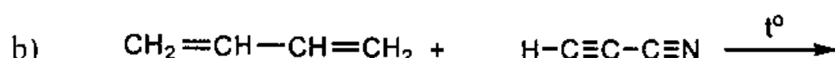


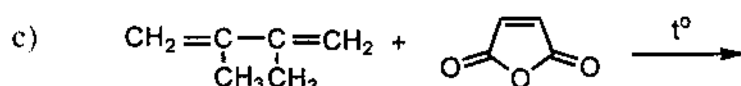


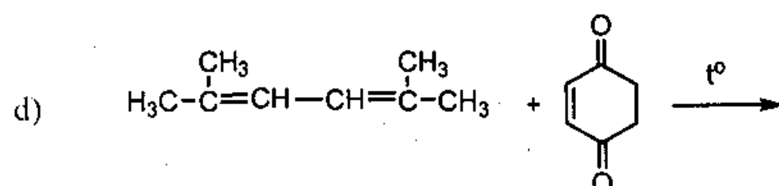


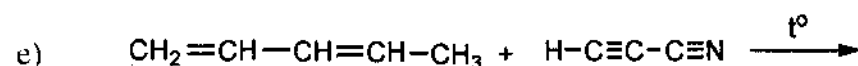
3.18. Hoàn thành các phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder sau đây, chưa quan tâm đến các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

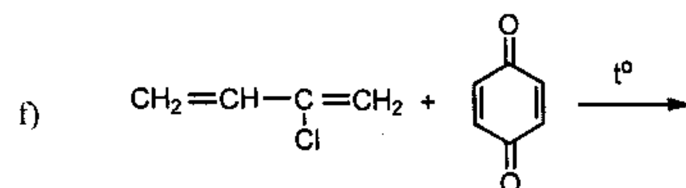
a) 

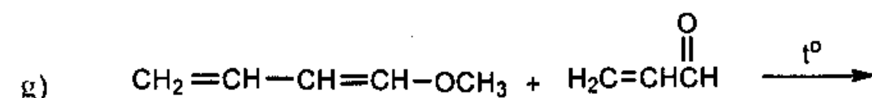
b) 

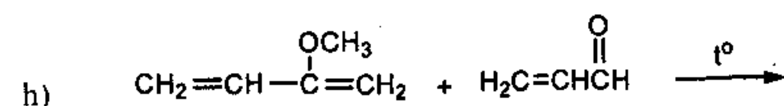
c) 

d) 

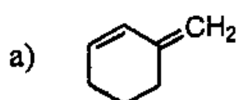
e) 

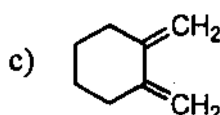
f) 

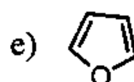
g) 

h) 

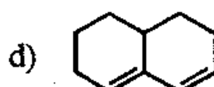
3.19. Trong các hợp chất diene liên hợp sau đây, hợp chất diene nào có khả năng tham gia phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder với một tác nhân ái diene nào đó, hợp chất diene nào không có khả năng tham gia phản ứng?

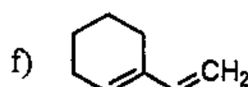
a) 

c) 

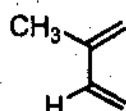
e) 

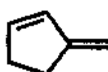
b) 

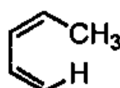
d) 

f) 

3.20. So sánh khả năng tham gia phản ứng cộng hợp đóng vòng của các tác nhân diene liên hợp sau đây với một tác nhân ái diene nào đó?



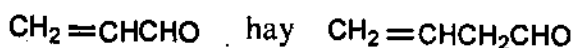




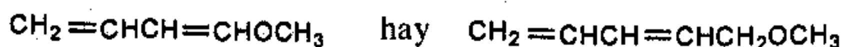


3.21. Khi thực hiện phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder:

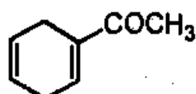
a) Tác nhân ái diene nào tham gia phản ứng dễ dàng hơn?



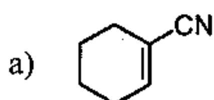
b) Tác nhân diene nào tham gia phản ứng dễ dàng hơn?

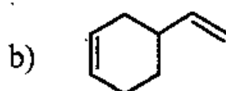


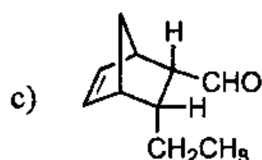
c) Có thể sử dụng hai cặp tác nhân diene / ái diene để điều chế ra hợp chất sau đây, cặp tác nhân nào tham gia phản ứng dễ dàng hơn?

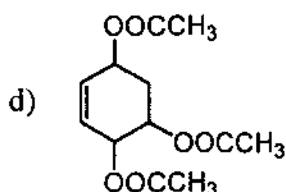


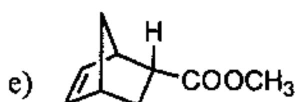
3.22. Xác định cấu trúc của các tác nhân diene và ái diene được sử dụng trong phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder để hình thành các chất sau đây?

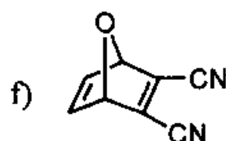
a) 

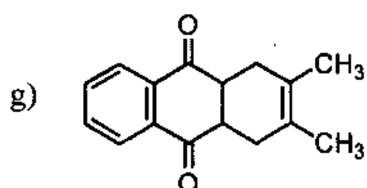
b) 

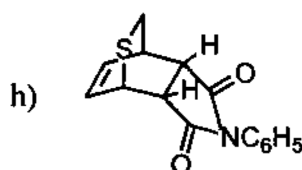
c) 

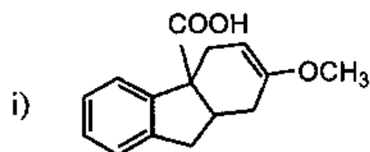
d) 

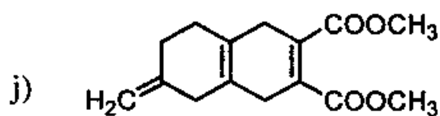
e) 

f) 

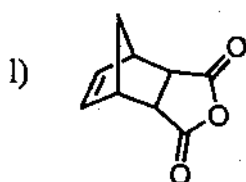
g) 

h) 

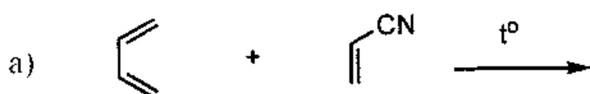
i) 

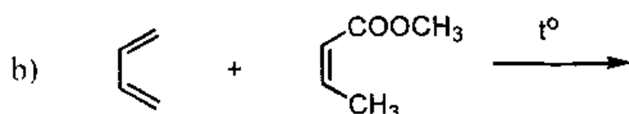
j) 

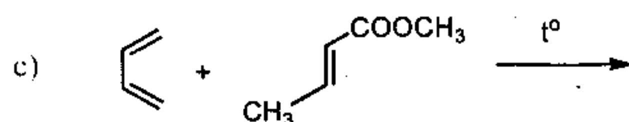
k) 

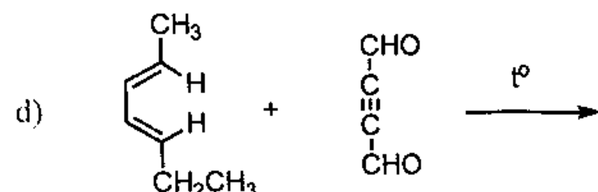
l) 

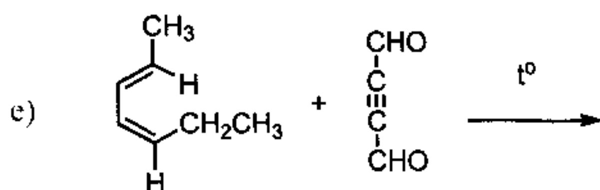
3.23. Hoàn thành các phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder sau đây, xác định tất cả các đồng phân lập thể có thể hình thành trong phản ứng?

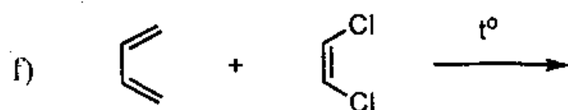
a) 

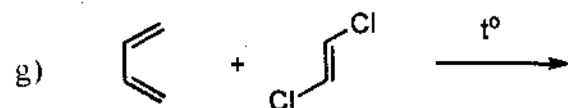
b) 

c) 

d) 

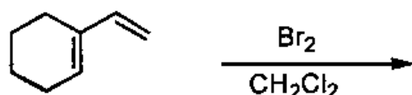
e) 

f) 

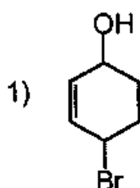
g) 

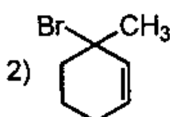
3.24. Khi thực hiện phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder giữa 1,3-butadiene và 2-methyl-1,3-butadiene, một hỗn hợp gồm 18 sản phẩm được hình thành với các hàm lượng khác nhau. Xác định cấu trúc của tất cả 18 sản phẩm này?

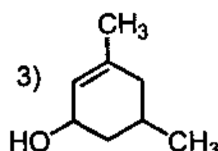
3.25. Khi thực hiện phản ứng cộng hợp vào các liên kết đôi C=C của hợp chất diene liên hợp sau đây với dung dịch Br_2 trong dung môi dichloromethane, phản ứng hình thành một hỗn hợp chứa 8 sản phẩm với các tỷ lệ khác nhau. Xác định cấu trúc của tất cả 8 sản phẩm này?



3.26. Xét các chất sau đây:

1) 

2) 

3) 

a) Có thể điều chế các chất nói trên bằng quy trình một giai đoạn từ các hydrocarbon tương ứng như thế nào?

b) Trong các quy trình tổng hợp sử dụng ở câu a), các sản phẩm phụ nào có thể hình thành?

3.27. Hoàn thành các phản ứng giữa 1-hexyne với các tác nhân sau đây?

a) Hydrogen (2 :1 mol) với xúc tác platinum

b) Hydrogen (1 : 1 mol), Lindlar palladium

c) Lithium trong NH_3 lỏng

d) $NaNH_2$ trong NH_3 lỏng

e) Sản phẩm câu d) được xử lý với 1-bromobutane

f) Sản phẩm câu d) được xử lý với *tert*-butyl bromide

g) Hydrogen chloride (1 :1 mol)

h) Hydrogen chloride (2 : 1 mol)

i) Chlorine (1: 1 mol)

j) Chlorine (2: 1 mol)

k) Sulfuric acid trong nước, có mặt thủy ngân sulfate

l) Ozone, sau đó thủy phân

3.28. Hoàn thành các phản ứng tương tự như câu 3.27, trong đó 1-hexyne được thay thế bằng 3-hexyne?

3.29. Trình bày tất cả các bước trong quy trình tổng hợp các chất sau đây từ 2-butyne và các hóa chất cần thiết khác?

a) *cis*-2-butene

b) *trans*-2-butene

c) *meso*-2,3-dibromobutane

d) hỗn hợp racemic của (*2R,3R*)- và (*2S,3S*)-3-chloro-2-butanol

e) *meso*-2,3-butanediol

f) hỗn hợp racemic của 2,3-butanediol

3.30. Trình bày tất cả các bước trong quy trình tổng hợp các chất sau đây từ acetylene và alcohol có bốn hay ít hơn bốn nguyên tử carbon, cùng với các chất vô cơ tự chọn?

a) *meso*-3,4-dibromohexane

b) Hỗn hợp racemic của (*3R,4R*) và (*3S,4S*)-3,4-dibromohexane

c) Hỗn hợp racemic của (*3R,4R*) và (*3S,4S*)-3-bromo-4-methoxyhexane

d) Hỗn hợp racemic của (*2R,3R*) và (*2S,3S*)-2,3-heptanediol

3.31. Chỉ được sử dụng acetylene và các chất vô cơ tự chọn, hãy đề xuất quy trình điều chế các chất sau đây?

a) *cis*-4-octene

b) 1-butene

c) *trans*-3-heptene

d) 1-chloro-2-butanol

e) 2-methyl-2-butanol

f) *meso*-2,3-butanediol

g) hỗn hợp racemic của 2,3-butanediol

3.32. Hợp chất A có công thức phân tử là $C_{14}H_{25}Br$, thu được từ phản ứng giữa Na acetylide với 1,12-dibromododecane.

- Xử lý hợp chất A với $NaNH_2$, sẽ thu được hợp chất B có công thức phân tử là $C_{14}H_{24}$.

- Xử lý hợp chất B với ozone, có mặt chất oxy hóa sẽ thu được hợp chất C có công thức cấu tạo là $HOOC(CH_2)_{12}COOH$.

- Xử lý hợp chất B với H_2 có mặt xúc tác Lindlar palladium sẽ thu được hợp chất D có công thức phân tử là $C_{14}H_{26}$, nếu sử dụng xúc tác platinum sẽ thu được hợp chất E có công thức phân tử là $C_{14}H_{28}$.

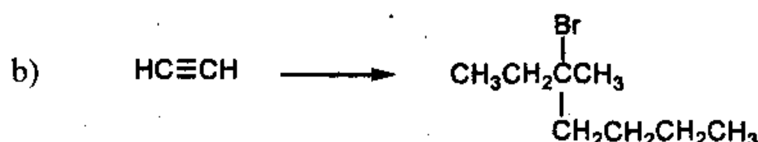
- Thực hiện phản ứng giữa hợp chất B với Na trong NH_3 lỏng sẽ thu được hợp chất F có công thức phân tử $C_{14}H_{26}$.

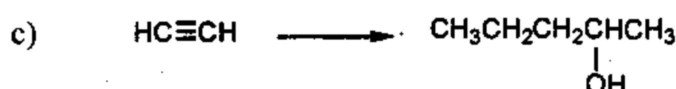
- Cả D và F khi xử lý với ozone, sau đó xử lý với Zn trong acetic acid sẽ thu được hợp chất G có công thức cấu tạo là $OHC(CH_2)_{12}CHO$.

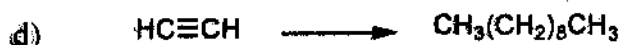
Hoàn thành chuỗi phản ứng nói trên.

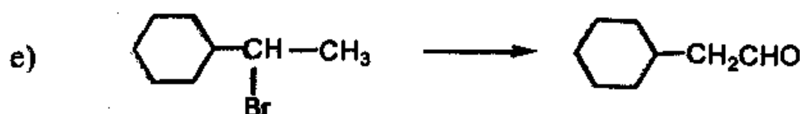
3.33. Trình bày phương pháp điều chế các chất sau đây từ nguồn nguyên liệu đã cho, sử dụng thêm các chất vô cơ tự chọn?

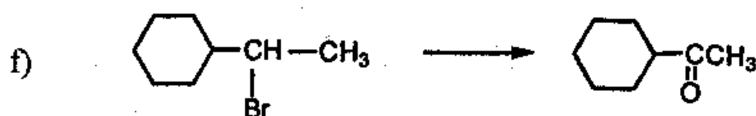




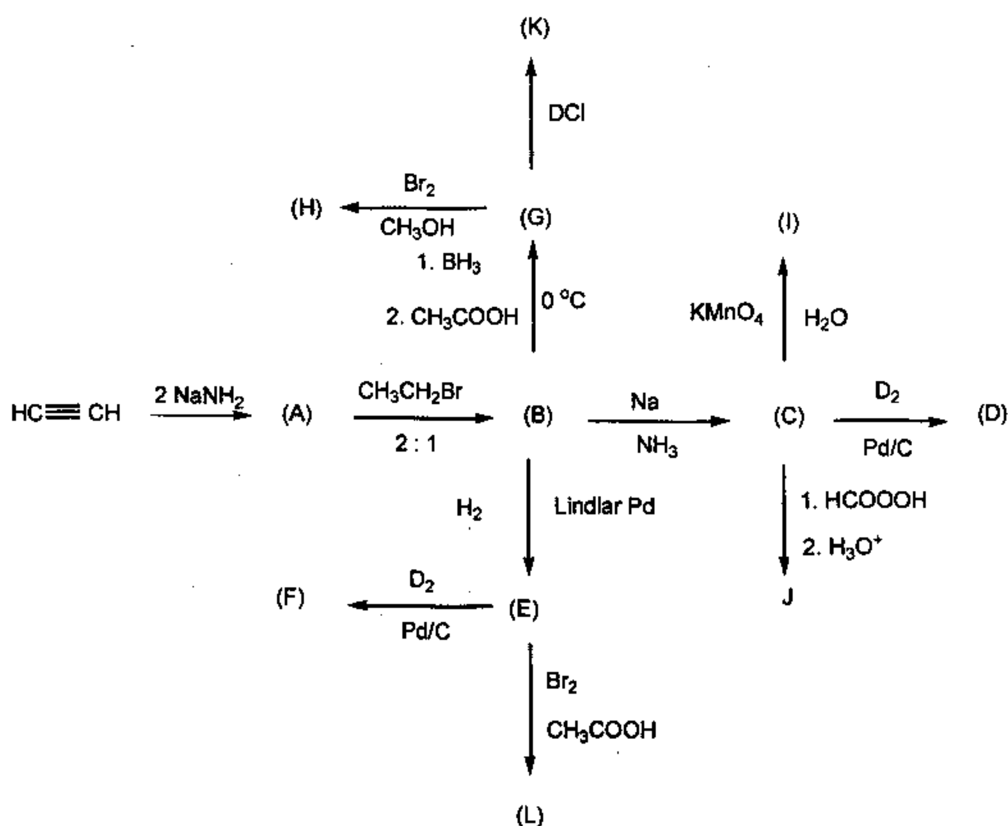








3.34. Hoàn thành chuỗi phản ứng sau đây, xác định các đồng phân lập thể của sản phẩm sau cùng hình thành trong phản ứng?

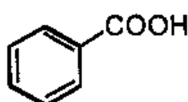


Chương 4

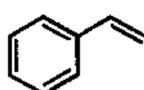
CÁC HỢP CHẤT HYDROCARBON THƠM

4.1. Gọi tên các hợp chất hydrocarbon thơm sau đây theo hệ danh pháp IUPACvà theo tên gọi thông thường nếu có:

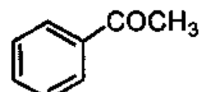
a)



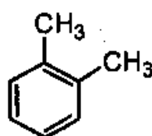
b)



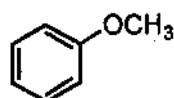
c)



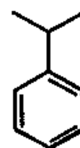
d)



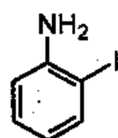
e)



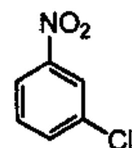
f)



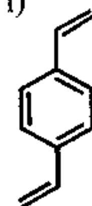
g)



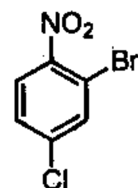
h)



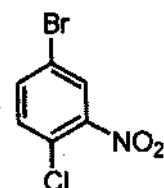
i)



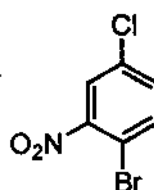
j)



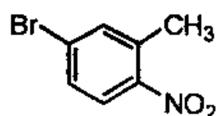
k)



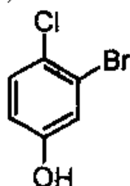
l)



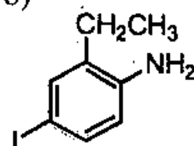
m)



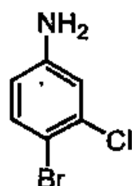
n)



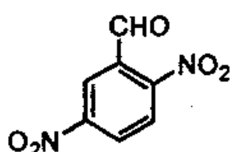
o)



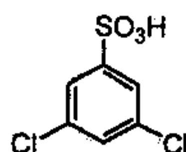
p)



q)

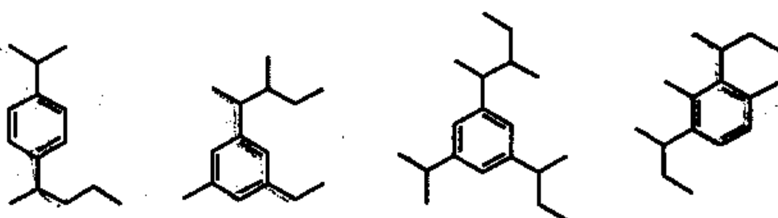


r)

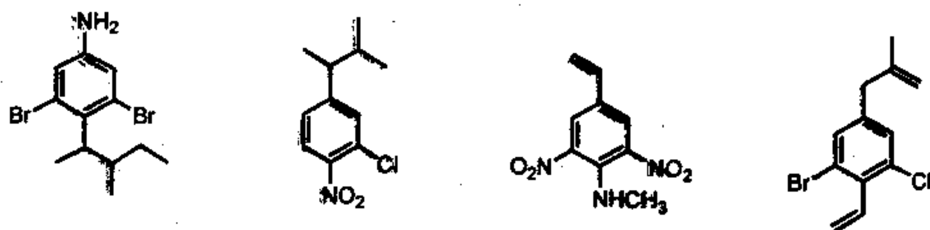


4.2. Gọi tên các hợp chất hydrocarbon chứa nhân thơm sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

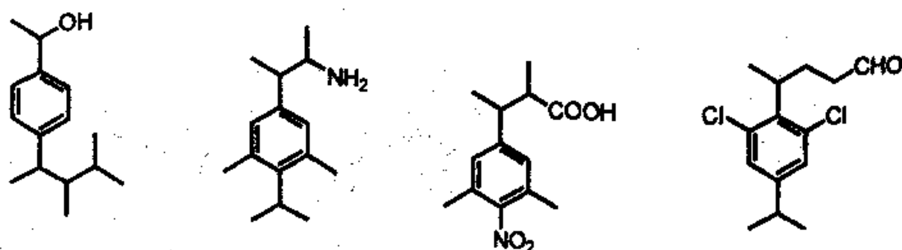
a)



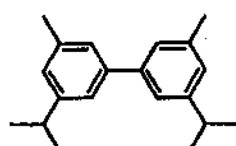
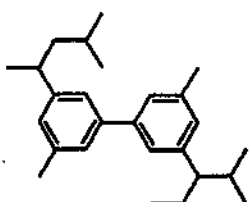
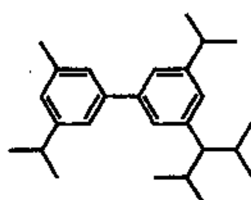
b)



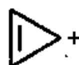
c)

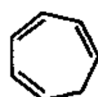
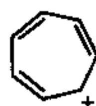
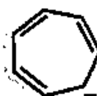


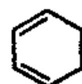
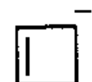
d)

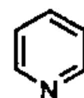
4.3. Trong những hợp chất hoặc ion sau đây, hợp chất hoặc ion nào có tính thơm?

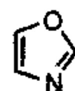
a) 
b) 
c) 

d) 
e) 
f) 

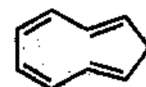
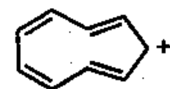
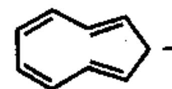
g) 
h) 
i) 

j) 
k) 
l) 

m) 

n) 

o) 

p) 
q) 
r) 

4.4. So sánh khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm của các hợp chất sau đây với một tác nhân ái điện tử nào đó:

a) benzene, ethylbenzene, chlorobenzene, nitrobenzene, anisole ($C_6H_5OCH_3$)

b) 1-chloro-2,4-dinitrobenzene, 2,4-dinitrophenol, 2,4-dinitrotoluene

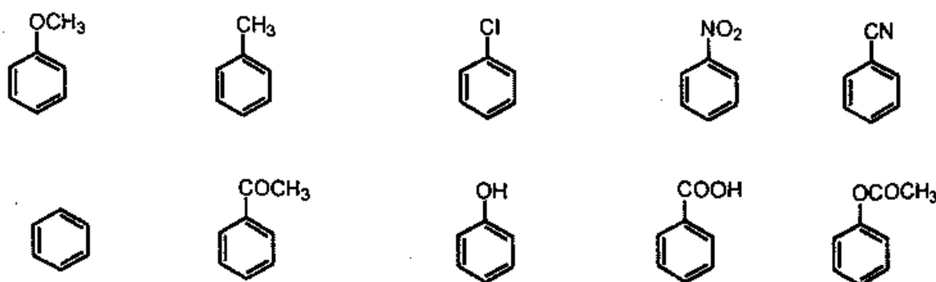
c) toluene, *p*-cresol (*p*-CH_3-C_6H_4OH), benzene, *p*-xylene (p-CH_3-$C_6H_4CH_3$)

d) benzene, benzoic acid, phenol, propylbenzene

e) *p*-nitrotoluene, 2-chloro-4-nitrotoluene, 2,4-dinitrotoluene, *p*-chlorotoluene

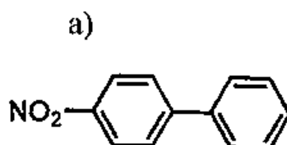
f) bromobenzene, chlorobenzene, fluorobenzene, iodobenzene

4.5. So sánh khả năng tham gia phản ứng với hỗn hợp HNO_3 / H_2SO_4 hình thành sản phẩm thế nitro hóa một lần của mười hợp chất thơm sau đây:

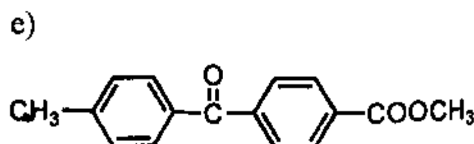


4.6. Các hợp chất sau đây khi tham gia phản ứng với Br_2 (tỷ lệ mol 1: 1) có mặt xúc tác $FeBr_3$, tác nhân ái điện tử sẽ tấn công vào nhân thơm nào? Xác định sản phẩm chính của từng phản ứng?

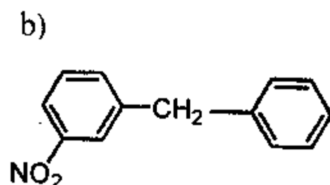
a)



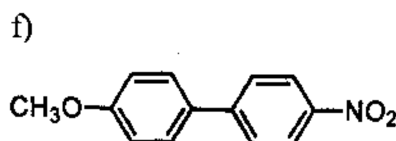
e)



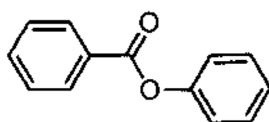
b)



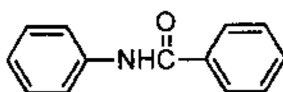
f)



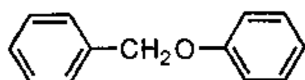
c)



g)



d)



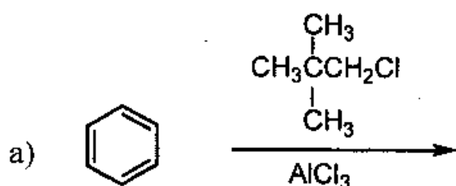
4.7. Xác định các sản phẩm có thể hình thành từ phản ứng nitro hóa một lần các hợp chất sau đây:

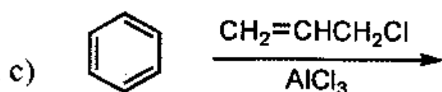
a) *o*-nitrotoluene
b) *m*-dibromobenzene
c) *p*-nitroacetanilide (*p*-NO_2-$C_6H_4NHCOCH_3$)
d) *m*-dinitrobenzene
e) *m*-cresol (*m*-CH_3-C_6H_4OH)
f) *o*-cresol (*o*-CH_3-C_6H_4OH)
g) *p*-cresol (*p*-CH_3-C_6H_4OH)
h) *m*-nitrotoluene
i) *p*-xylene (*p*-$C_6H_4(CH_3)_2$)
j) terephthalic acid (*p*-$C_6H_4(COOH)_2$)
k) anilinium hydrogen sulfate ($C_6H_5NH_3^+$ HSO_4^-)

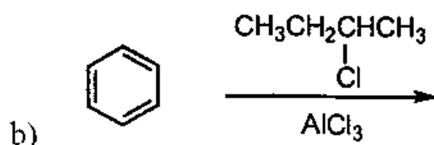
4.8. Xác định các sản phẩm có thể hình thành từ phản ứng sulfo hóa một lần các hợp chất sau đây:

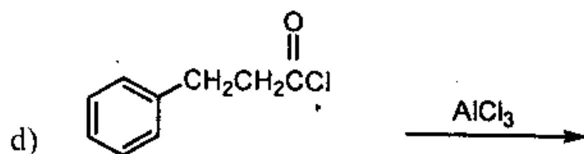
a) cyclohexylbenzene
b) nitrobenzene
c) anisole ($C_6H_5OCH_3$)
d) benzenesulfonic acid ($C_6H_5SO_3H$)
e) salicylaldehyde (*o*-HOC_6H_4CHO)
f) *m*-nitrophenol
g) *o*-fluoroanisole (*o*-F-$C_6H_4OCH_3$)
h) *o*-nitroacetalnilide (*o*-NO_2-$C_6H_4NHCOCH_3$)
i) *o*-xylene
j) *m*-xylene
k) *p*-xylene

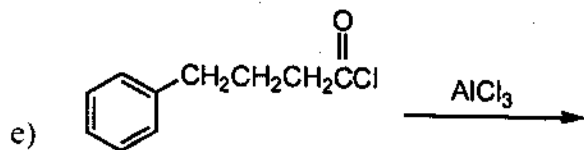
4.9. Hoàn thành các phản ứng họ Friedel-Crafts sau đây:

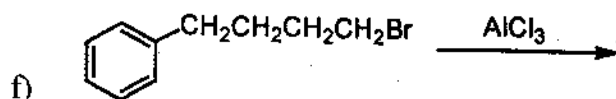
a) 

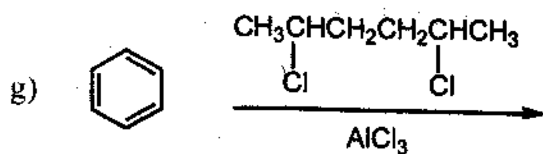
c) 

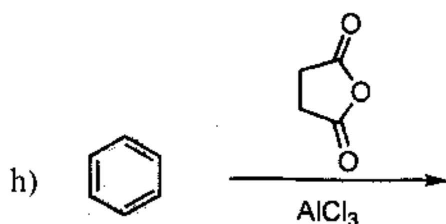
b) 

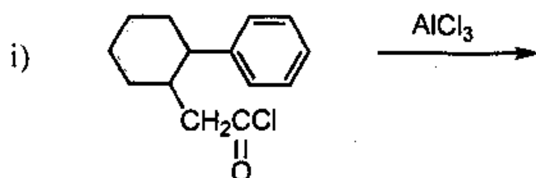
d) 

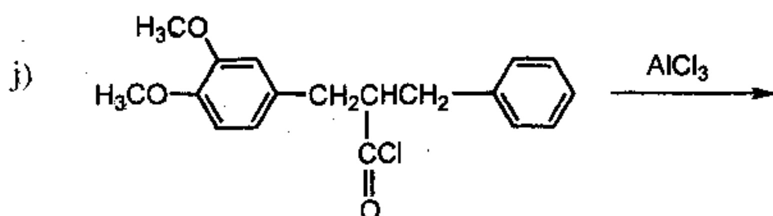
e) 

f) 

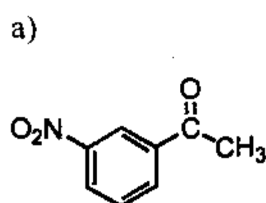
g) 

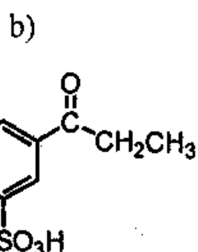
h) 

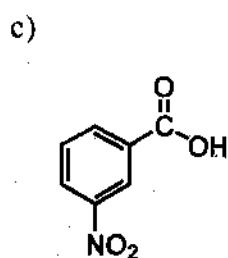
i) 

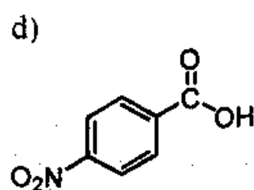
j) 

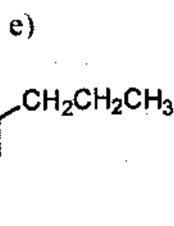
4.10. Đề xuất quy trình điều chế các chất sau đây từ benzene và các hóa chất tự chọn khác:

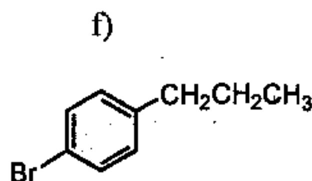
a)


b)


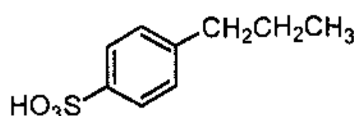
c)


d)


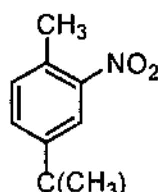
e)


f)


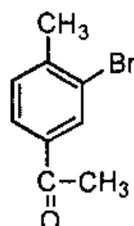
g)



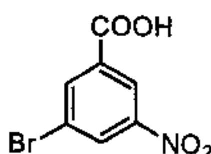
h)



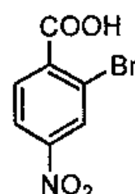
i)



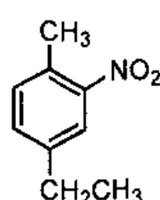
j)



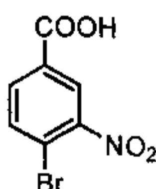
k)



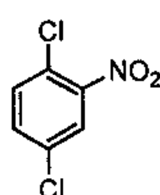
l)



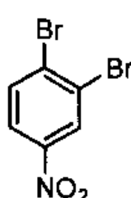
m)



n)



o)



4.11. Đề xuất quy trình điều chế các chất sau đây, sử dụng thêm các hóa chất tự chọn khác:

a) 2,6-dibromo-4-nitroanisole từ anisole
b) 4-bromo-2-nitrobenzoic acid từ *o*-nitrotoluene
c) 2,4,6-tribromoaniline từ aniline
d) 2,4-dinitroacetanilide từ acetanilide
e) 5-nitroisophthalic acid từ *m*-xylene
f) 4-nitroisophthalic acid từ *m*-xylene
g) 2-nitroterephthalic acid từ *p*-xylene
h) (*E*)-1-phenylpropene và (*Z*)-1-phenylpropene từ styrene

4.12. Khi thực hiện phản ứng alkyl hóa benzene với các tác nhân sau đây, có mặt xúc tác acid, đều thu được cùng một sản phẩm như nhau. Giải thích hiện tượng này?

a) 2-methyl-1-butanol
b) 3-methyl-2-butanol
c) 3-methyl-1-butanol
d) neopentyl alcohol

4.13. Xác định các sản phẩm chính từ phản ứng của isopropylbenzene với các chất sau đây:

a) H_2, có mặt xúc tác Ni ở nhiệt độ thường và áp suất thấp

b) H_2, có mặt xúc tác Ni ở nhiệt độ trên 200 °C và áp suất trên 100 atm

c) dung dịch $KMnO_4$ loãng ở nhiệt độ thường

d) dung dịch $KMnO_4$ đậm đặc ở nhiệt độ cao

e) dung dịch $K_2Cr_2O_7$ trong H_2SO_4 đậm đặc ở nhiệt độ cao

f) dung dịch NaOH loãng ở nhiệt độ cao

g) dung dịch HCl đậm đặc ở nhiệt độ cao

h) hỗn hợp HNO_3 và H_2SO_4 đậm đặc

i) H_2SO_4 đậm đặc

j) Cl_2 có mặt bột Fe

k) Br_2 có mặt xúc tác $FeBr_3$

l) I_2 có mặt bột Fe

m) Br_2 ở nhiệt độ cao hoặc có mặt ánh sáng tử ngoại

n) CH_3Cl, có mặt xúc tác $AlCl_3$

o) $C_6H_5CH_2Cl$, có mặt xúc tác $AlCl_3$

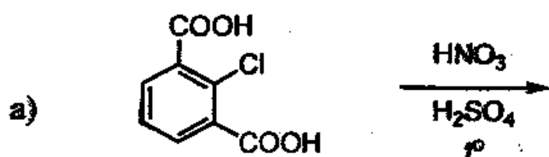
p) C_6H_5Cl, có mặt xúc tác $AlCl_3$

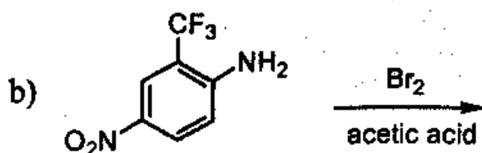
q) isobutylene, có mặt xúc tác HF

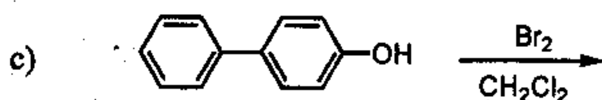
r) *tert*-butyl alcohol, có mặt xúc tác H_2SO_4

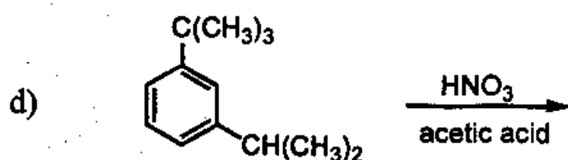
s) cyclohexene, có mặt xúc tác HF

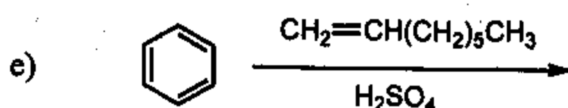
4.14. Khi thực hiện các phản ứng sau đây trong phòng thí nghiệm, các nhà hóa học đã thu được chủ yếu một sản phẩm với hiệu suất cao. Xác định các sản phẩm đó?

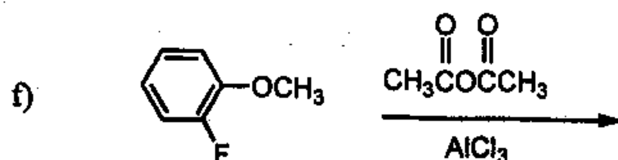


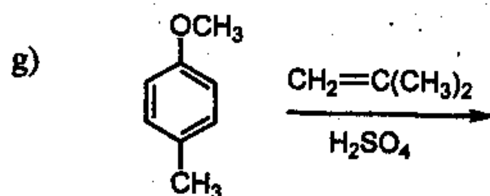


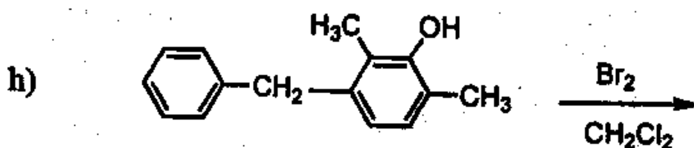
c) 
OH
Br2
CH2Cl2

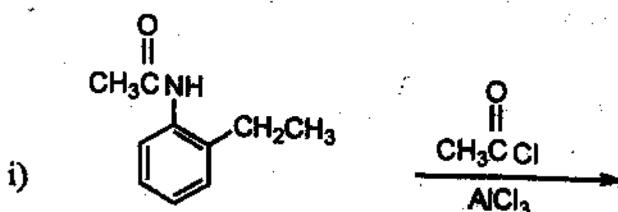
d) 
C(CH3)3
CH(CH3)2
HNO3
acetic acid

e) 
CH2=CH(CH2)5CH3
H2SO4

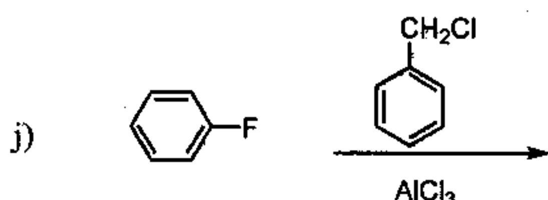
f) 
OCH3
F
CH3COCCH3
AlCl3

g) 
OCH3
CH3
CH2=C(CH3)2
H2SO4

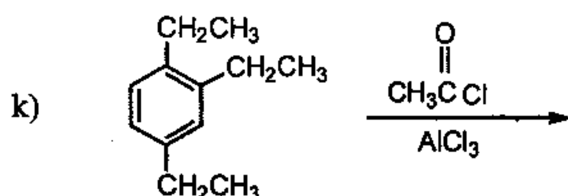
h) 
H3C
OH
CH2
CH3
Br2
CH2Cl2

i) 
CH3C NH
CH2CH3
CH3C Cl
AlCl3

j)

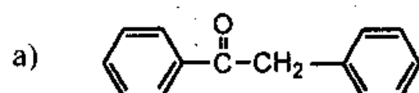


k)

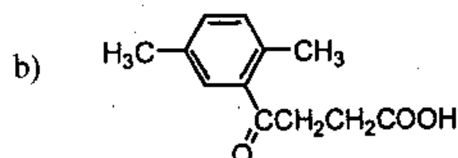


4.15. Các hợp chất sau đây được tổng hợp từ phản ứng giữa những hợp chất acyl chloride hoặc acid anhydride nào với hợp chất thơm tương ứng trong quy trình acyl hóa theo Friedel-Crafts?

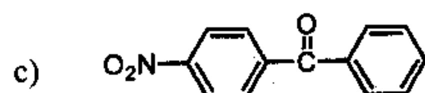
a)



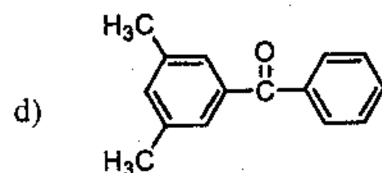
b)



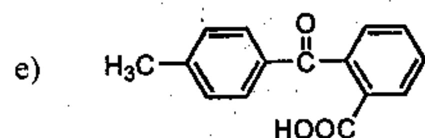
c)



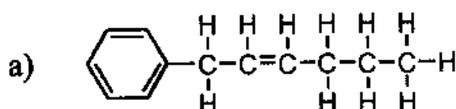
d)

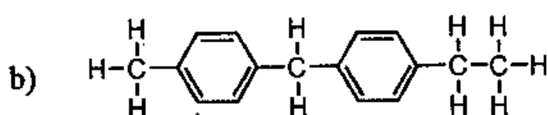


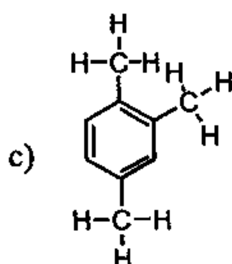
e)



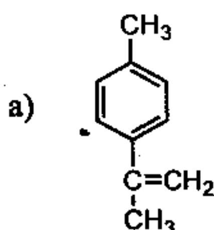
4.16. So sánh khả năng tham gia phản ứng của các nguyên tử hydrogen trên mạch nhánh của nhân thơm khi xử lý các hợp chất sau đây với Br_2 có mặt ánh sáng tử ngoại, nhiệt độ hoặc các tác nhân sinh gốc tự do khác?

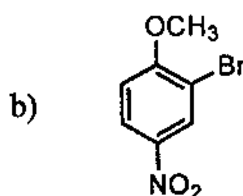
a) 

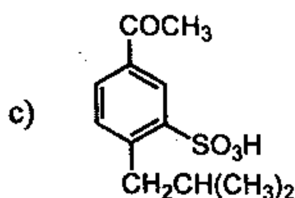
b) 

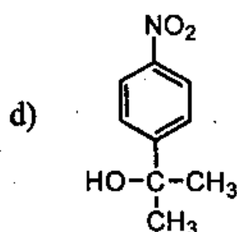
c) 

4.17. Chỉ được sử dụng benzene, isopropyl chloride, Br_2, CH_3ONa, CH_3Br, $AlCl_3$, HNO_3, H_2SO_4, Zn, HCl, CH_3COCl, $(CH_3)_2CHCOCl$, và H_2O, hãy điều chế các chất sau đây:

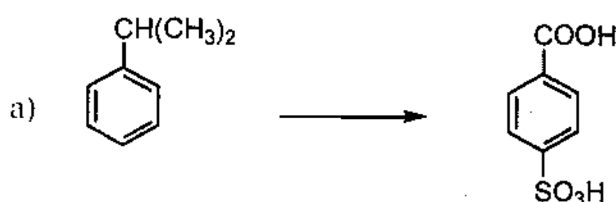
a) 

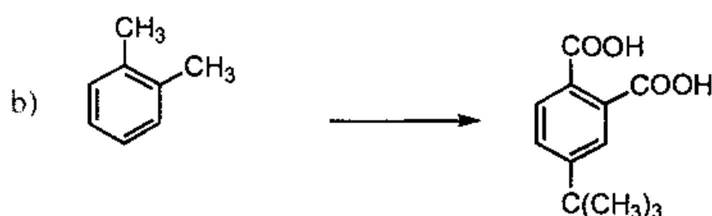
b) 

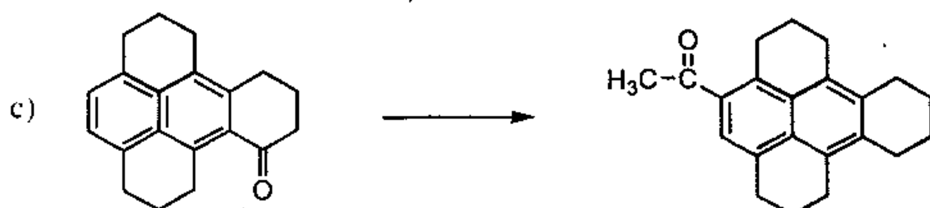
c) 

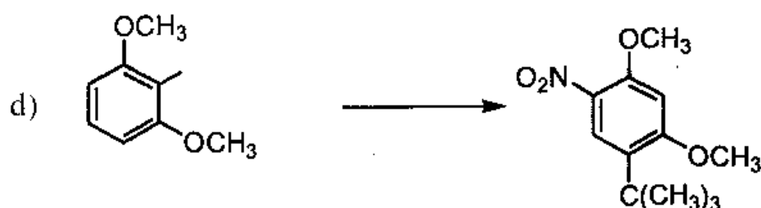
d) 

4.18. Chỉ được sử dụng thêm H_2SO_4, H_2O, $Na_2Cr_2O_7$, $AlCl_3$, $CH_3CH_2CH_2Cl$, Zn, Hg, HCl khí và lỏng, CH_3COCl, HNO_3, H_3PO_4, SO_2Cl, succinic anhydride, và isobutylene, hãy thực hiện các quá trình điều chế sau đây:



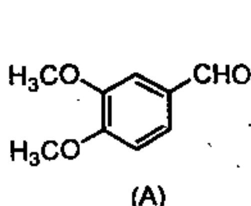


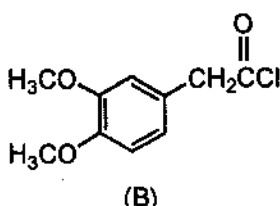


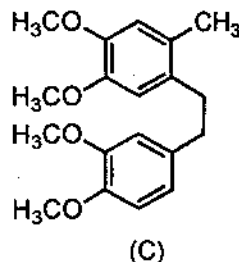




4.19. Xét ba hợp chất (A), (B) và (C) sau đây:

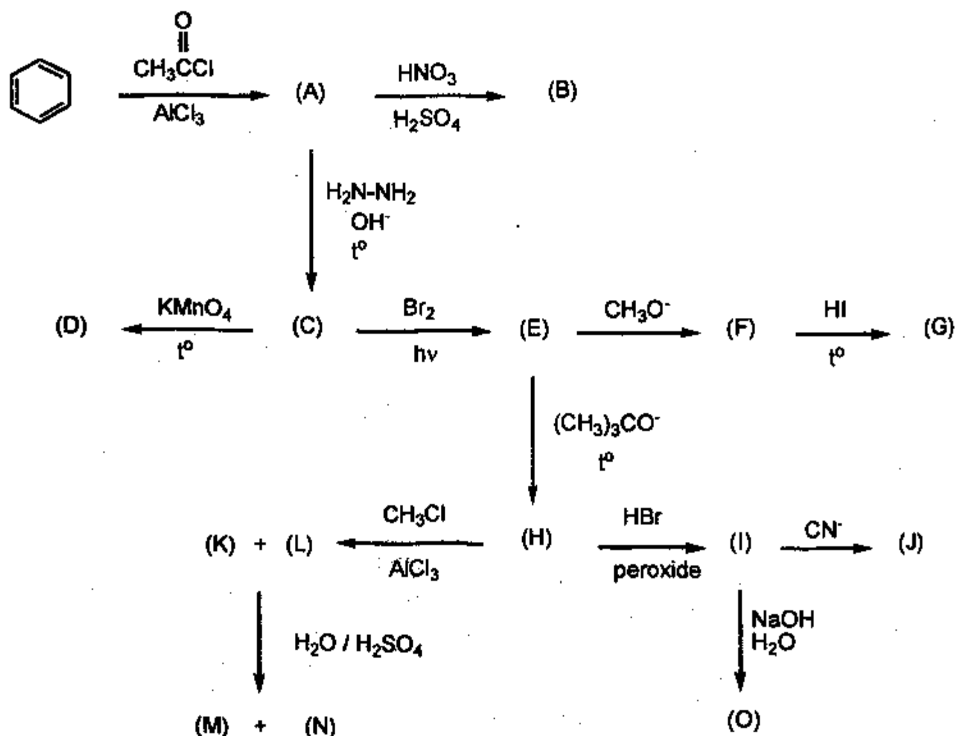




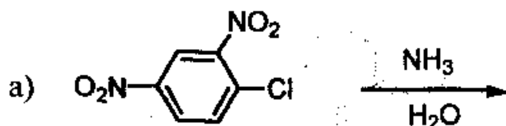


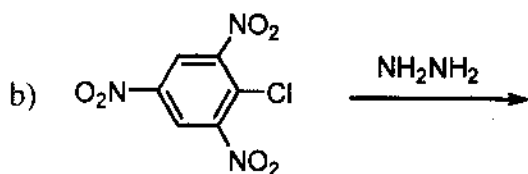
Chỉ sử dụng các hợp chất (A) và (B) cùng các chất vô cơ tự chọn khác, hãy đề xuất quy trình tổng hợp ra hợp chất (C) từ (A) và (B), và quy trình không nhiều hơn ba giai đoạn?

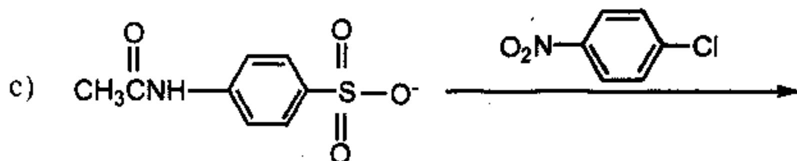
4.20. Hoàn thành chuỗi phản ứng sau đây:

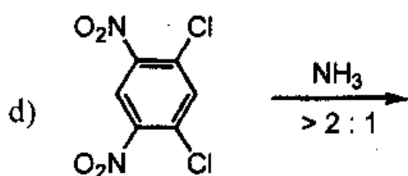


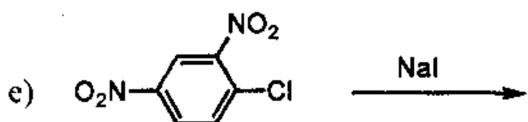
4.21. Hoàn thành các phản ứng sau đây:

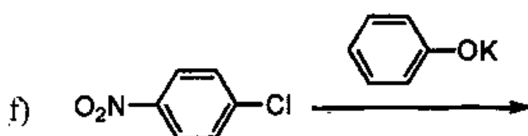




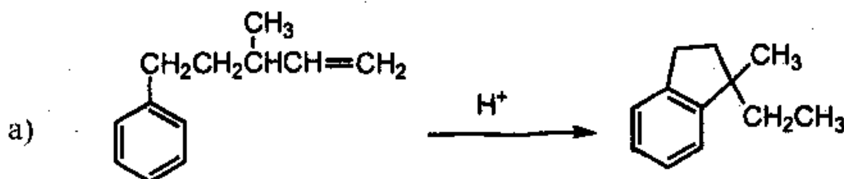


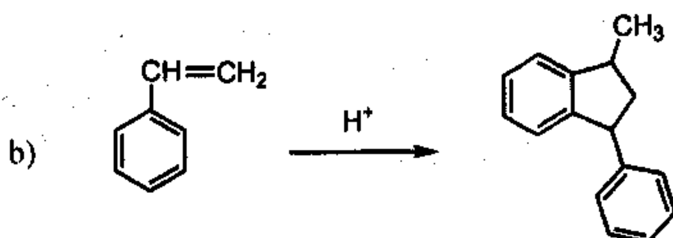




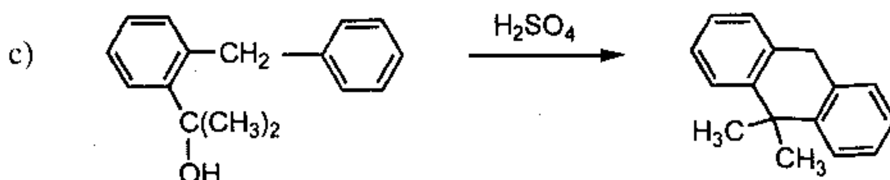


4.22. Giải thích cơ chế hình thành các sản phẩm sau đây:

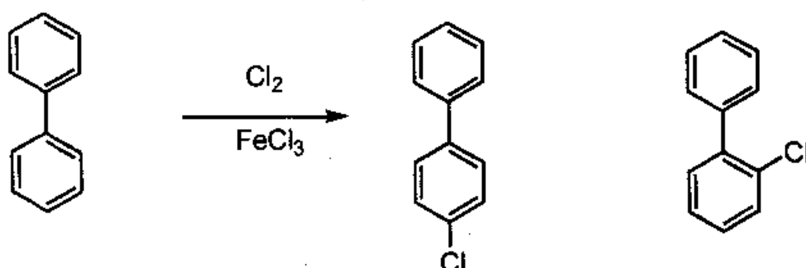




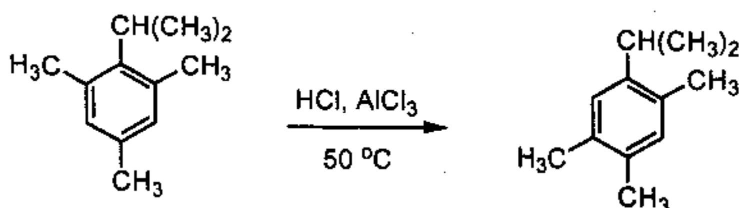
c)



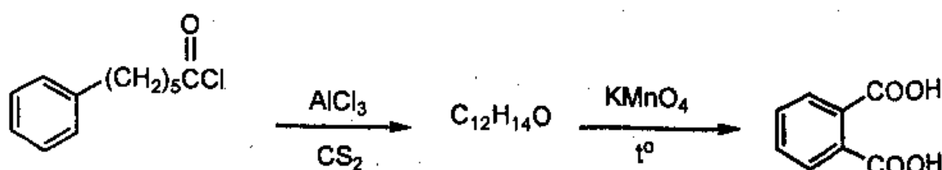
4.23. Sử dụng công thức cộng hưởng, giải thích tại sao nhóm thế phenyl là nhóm định hướng *ortho* và *para* trong phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm, ví dụ phản ứng halogen hóa với xúc tác Lewis acid?



4.24. Khi xử lý 2-isopropyl-1,3,5-trimethylbenzene với $AlCl_3$ có mặt vết HCl ở 50 ^{o}C, sau khoảng 4 h, sẽ thu được chủ yếu là 1-isopropyl-2,4,5-trimethylbenzene. Giải thích hiện tượng này?

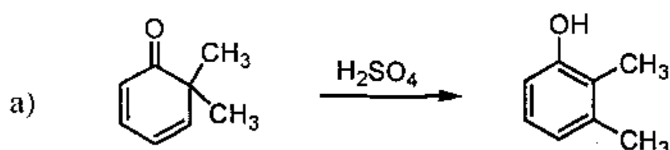


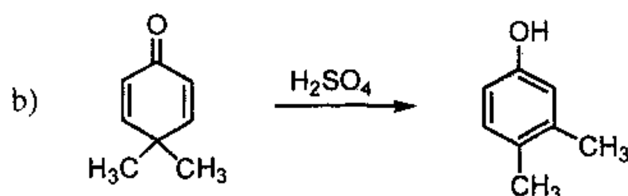
4.25. Khi dung dịch loãng của 6-phenylhexanoyl chloride trong dung môi carbon disulfide (CS_2) được thêm từng giọt vào hệ huyền phù của $AlCl_3$ trong cùng dung môi nói trên, sẽ thu được hợp chất (A) có công thức phân tử là $C_{12}H_{14}O$. Thực hiện phản ứng giữa hợp chất (A) với $KMnO_4$ đậm đặc ở nhiệt độ cao, sẽ thu được benzene-1,2-dicarboxylic acid:



Xác định công thức cấu tạo của hợp chất (A)?

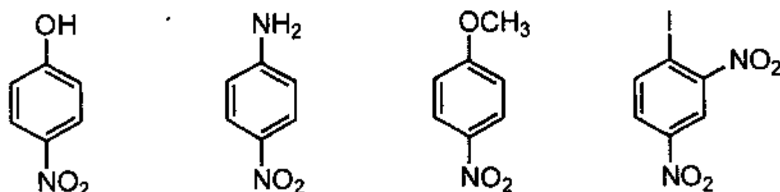
4.26. Giải thích cơ chế hình thành các sản phẩm sau đây:

a) 

b) 

4.27. Giải thích tại sao hydroxide ion có thể sử dụng làm xúc tác cho phản ứng giữa một amine bậc hai như piperidine với 2,4-dinitroanisole; tuy nhiên lại không có ảnh hưởng đáng kể lên phản ứng giữa piperidine với 1-chloro-2,4-dinitrobenzene?

4.28. Chỉ được sử dụng benzene, Cl_2, $FeCl_3$, HNO_3, H_2SO_4, Na, H_2O, NH_3, NaI, hãy đề xuất quy trình điều chế các chất sau đây:



4.29. Một dung dịch chứa 0.01 mole *tert*-butyl peroxide và một lượng dư ethylbenzene được chiếu xạ bằng ánh sáng tử ngoại trong một thời gian dài. Kết quả phân tích sắc ký khí cho thấy trong hỗn hợp sản phẩm có mặt khoảng 0.02 mole *tert*-butyl alcohol. Chưng cất ở điều kiện thích hợp để loại bỏ alcohol và ethylbenzene dư, sẽ thu được một hỗn hợp bao gồm hai sản phẩm (A) (1g) và (B) (1g) – được phân riêng bằng phương pháp sắc ký thông thường.

Cả (A) và (B) đều có cùng công thức nguyên đơn giản nhất là C_8H_9, và có trọng lượng phân tử là 210. Hai chất này trơ đối với dung dịch $KMnO_4$ loãng và trơ với dung dịch Br_2 trong CCl_4.

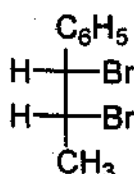
Khi tiến hành thí nghiệm tương tự, trong đó cumene được sử dụng thay cho ethylbezene, chỉ thu được một sản phẩm duy nhất là (C) (2.2 g) thay vì hai sản phẩm (A) và (B) như trên. (C) có công thức nguyên

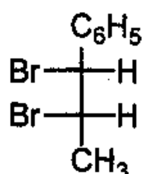
đơn giản nhất là C_9H_{11}, và có trọng lượng phân tử là 238. Hợp chất (C) cũng trơ đối với dung dịch $KMnO_4$ loãng và trơ với dung dịch Br_2 trong CCl_4.

Đề xuất cấu trúc của các sản phẩm (A), (B) và (C) trong các thí nghiệm này?

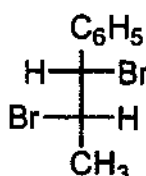
4.30. Khi xử lý với dung dịch Br_2 trong CCl_4, đồng phân *cis*-1-phenyl-1-propene cho hỗn hợp hai sản phẩm gồm có 17% đồng phân *erythro* dibromide và 88% đồng phân *threo*. Đồng phân *trans*-1-phenyl-1-propene cho hỗn hợp hai sản phẩm gồm có 88% đồng phân *erythro* và 12% đồng phân *threo*. Đồng phân *trans*-1-(*p*-methoxyphenyl)propene cho hỗn hợp hai sản phẩm gồm có 63% đồng phân *erythro* và 37% đồng phân *threo*. So sánh kết quả này với trường hợp phản ứng của 2-butene? Giải thích sự khác biệt này?

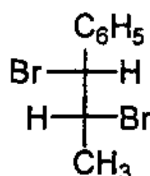
• *Lưu ý:*





erythro



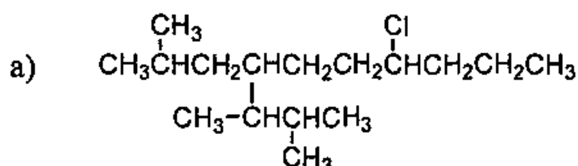


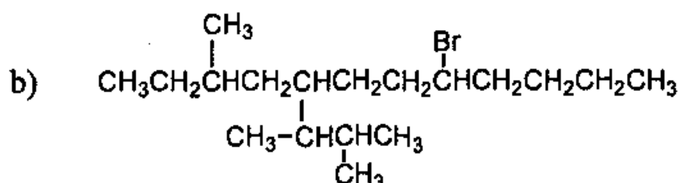
threo

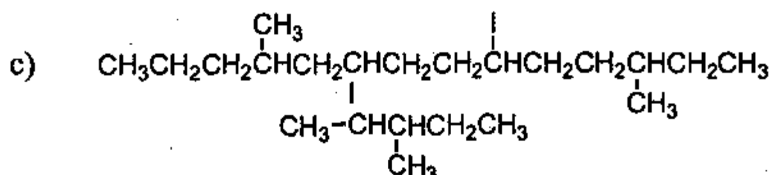
Chương 5

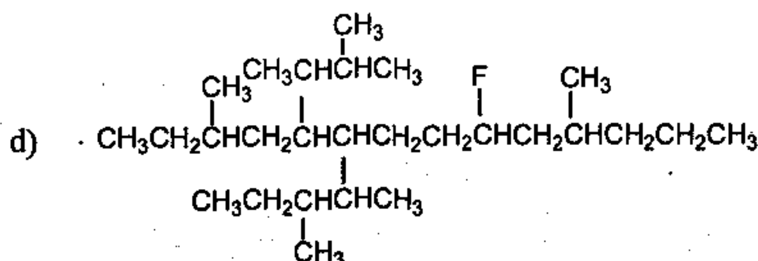
CÁC DẪN XUẤT HALOGEN VÀ HỢP CHẤT CƠ MAGNESIUM

5.1. Gọi tên các dẫn xuất halogen sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

a) 

b) 

c) 

d) 

e)

CH_3

$CH_3 \quad CH_3CHCHCH_3 \qquad F \qquad CH_3$

$CH_3CH_2CHCH_2CHCHCH_2CH_2CHCHCHCH_2CHCH_3$

$CH_3CH_2CHCHCH_3 \qquad Cl \qquad Br$

CH_3

f)

$CH_3 \quad CH_3CHCH_2CH_3 \qquad I \qquad OCH_3$

$CH_3CH_2CHCH_2CHCHCH_2CH_2CHCHCHCH_2CH_2CH_3$

$CH_3CH_2CHCHCH_3 \qquad Cl$

CH_3

g)

CH_3

$CH_3CHCHCH_3$

Br

$CH_2{=}CHCHCHCHCH_2CH_2CHC{\equiv}CH$

$CH_3CHCH_3 \qquad Cl$

h)

$OCH_3 \qquad CH_3$

$CH{\equiv}CCHCHCHCH_2CH{=}CCH_2CHCHCH_3$

$Br \quad CH_3CHCHCH_3 \qquad Cl \qquad CH_3$

CH_3

i)

$OCH_3 \qquad OCH_3 \; CH_3$

$CH{\equiv}CCHCHCHCH_2CH_2C{=}CCHCHCH_2CH_2CH_3$

$Cl \quad CH_3CHCH_2CH_3 \qquad I \qquad CH_3$

j)

Br

$Br \qquad CH_3CHCHCH_2CH_3$

$CH_3CHCHCH_2CH_2C{=}CCH{=}CHCH_2CH_2CH_3$

$Br \qquad CH_3$

5.2. Xác định công thức cấu tạo của các dẫn xuất halogen có tên sau đây, để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần viết đầy đủ:

a) 2-bromo-7-chloro-8-methyl-5-(3-methylbutan-2-yl)decane

b) 3-iodo-6-isopropyl-9-(2-methylpentan-3-yl)tetradecane

c) (*2E,12E*)-8-bromo-6-isopropyl-3-methyl-9-(2-methylpentan-3-yl)tetradecadiene-2,12

d) (*E*)-9-sec-butyl-5-chloro-12-methyl-6-(2-methylpentan-3-yl)-12-tetradecen-1-yne

e) 7-bromo-5,11-dichloro-4-isopropyl-8-(3-methylpentan-2-yl)-1-tetradecen-13-yne

f) (Z)-9-(3-bromobutan-2-yl)-5,11-diiodo-6-(3-methylbutan-2-yl)-8-tetradecen-1-yne

g) (*E*)-4-chloro-9-(chloromethyl)-7-(3-iodopentan-2-yl)-5-tetradecen-1-yne

h) 1-(9-(chloromethyl)-7-(3-iodopentan-2-yl)tetradecan-4-yl)-3-methylcyclohexane

i) 3-(9-(2-bromobutyl)-7-(3-iodopentan-2-yl)tetradecan-4-yl)-1-methyl-1-cyclohexene

k) 1-(9-(2-bromobutyl)-7-(3-iodohexan-2-yl)-1-tetradecen-4-yl)-3-methylcyclohex-1-ene

5.3. Các tác nhân ái nhân nào được sử dụng để phản ứng với butyl iodide trong quá trình điều chế các chất sau đây?

a) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

b) $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_3$

c) $CH_3CH_2CH_2CH_2SH$

d) $CH_3CH_2CH_2CH_2SCH_2CH_3$

e) $CH_3CH_2CH_2CH_2NHCH_3$

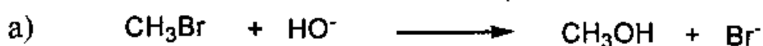
f) $CH_3CH_2CH_2CH_2CN$

g) $CH_3CH_2CH_2CH_2OC(=O)CH_3$

h) $CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CCH_3$

5.4. Trong các cặp phản ứng thế ái nhân sau đây, phản ứng nào xảy ra dễ dàng hơn?

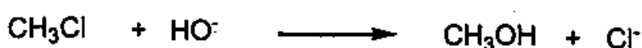
a)



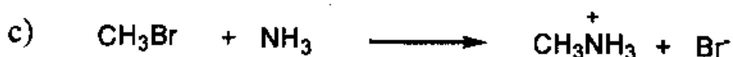


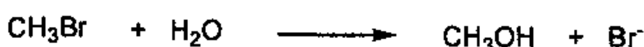
b)



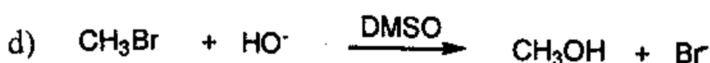


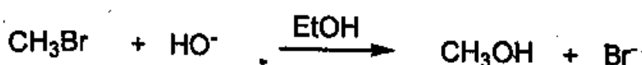
c)





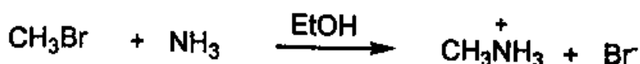
d)





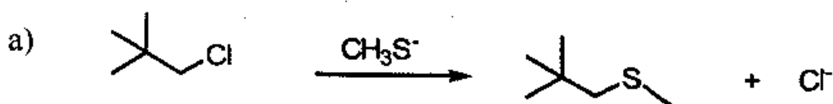
e)

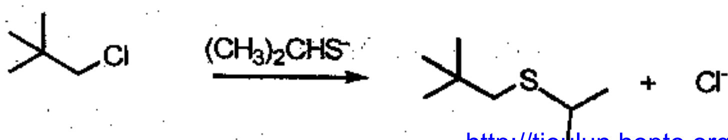


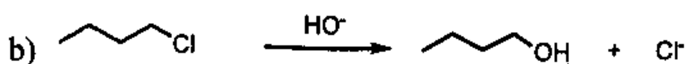


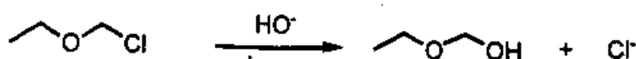
5.5. Trong các cặp phản ứng thế ái nhân sau đây, phản ứng nào xảy ra dễ dàng hơn?

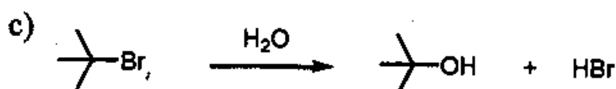
a)

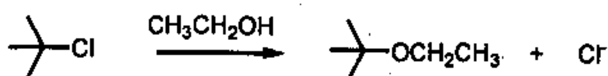


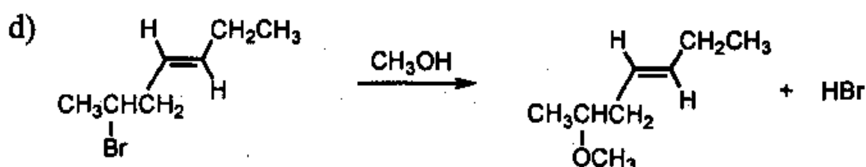


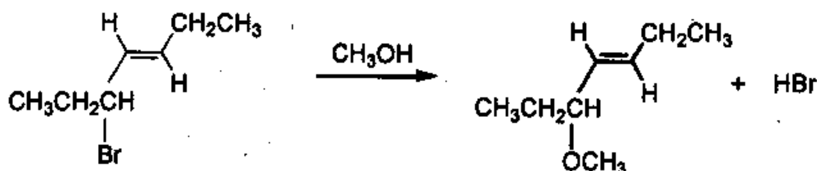
b) 



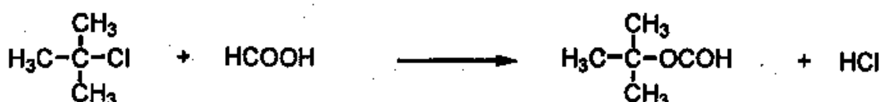
c) 



d) 



e) 

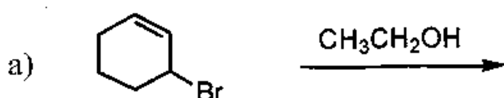


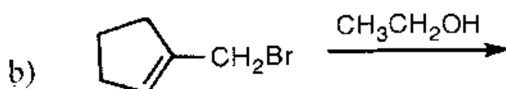
5.6. Xác định các sản phẩm thế thu được khi từng hợp chất sau đây được thêm vào dung dịch CH_3COONa trong acetic acid?

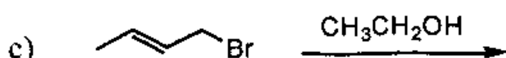
a) 2-chloro-2-methyl-3-hexene

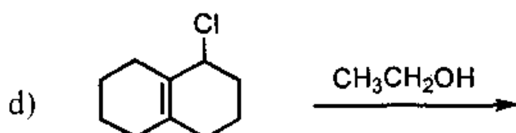
b) 3-bromo-1-methylcyclohexene

5.7. Xác định các sản phẩm có thể hình thành từ các phản ứng thế sau đây, không tính các đồng phân lập thể của sản phẩm phản ứng:

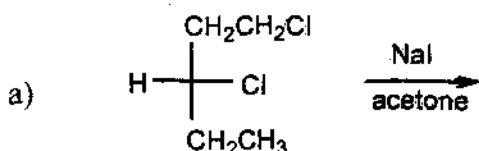
a) 

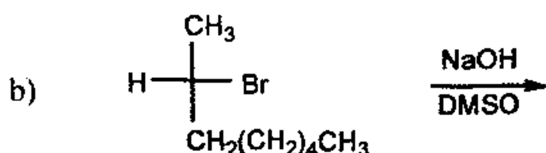
b) 

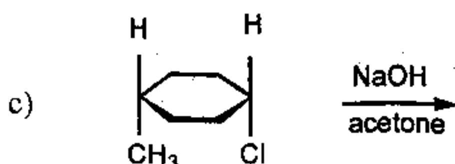
c) 

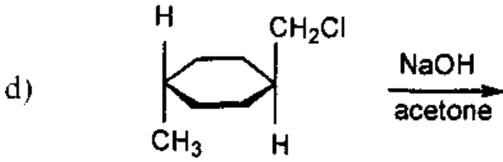
d) 

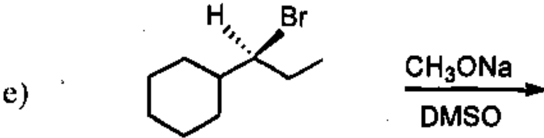
5.8. Hoàn thành các phản ứng thế ái nhân sau đây, xác định các đồng phân lập thể của sản phẩm:

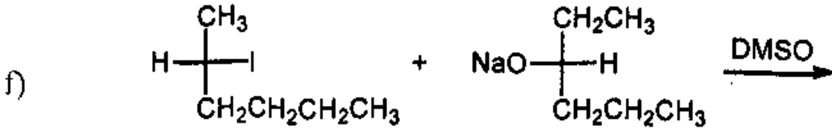
a) 

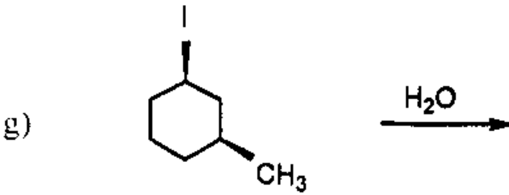
b) 

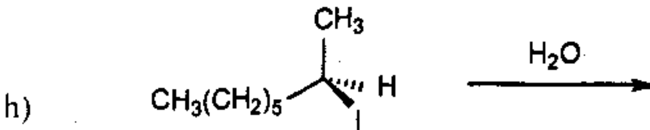
c) 

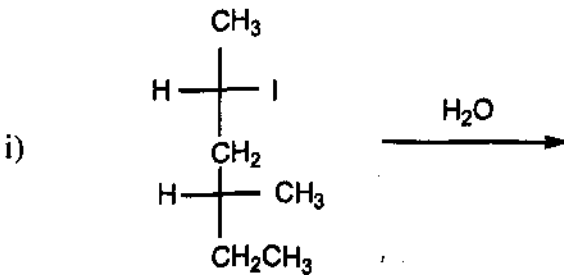
d) 
H
CH2Cl
CH3
H
NaOH
acetone

e) 
H
Br
CH3ONa
DMSO

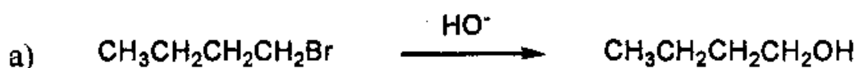
f) 
CH3
H
I
CH2CH2CH2CH3
+
CH2CH3
NaO
H
CH2CH2CH3
DMSO

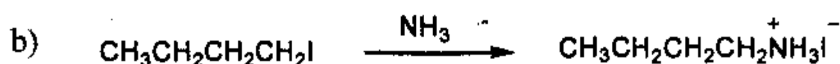
g) 
I
CH3
H2O

h) 
CH3
CH3(CH2)5
H
I
H2O

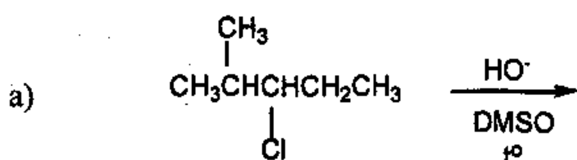
i) 
CH3
H
I
CH2
H
CH3
CH2CH3
H2O

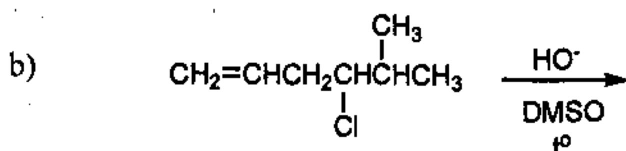
5.9. Trong các phản ứng thế ái nhân lưỡng phân tử sau đây, khi tăng độ phân cực của dung môi sử dụng, tốc độ phản ứng sẽ thay đổi như thế nào?

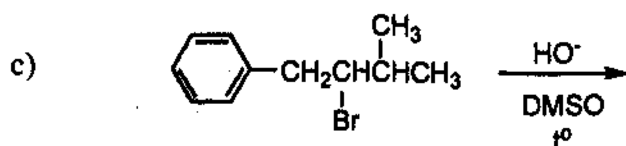
a) 

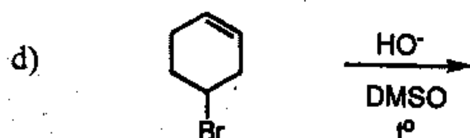
b) 

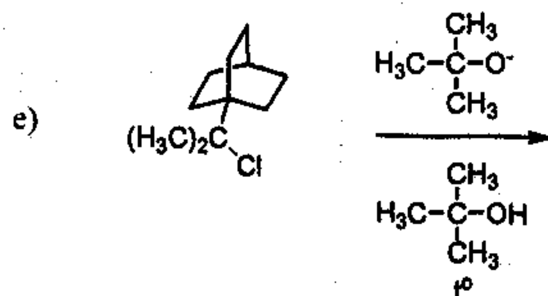
5.10. Xác định các sản phẩm có thể hình thành từ các phản ứng tách loại sau đây, không tính các đồng phân lập thể của sản phẩm phản ứng:

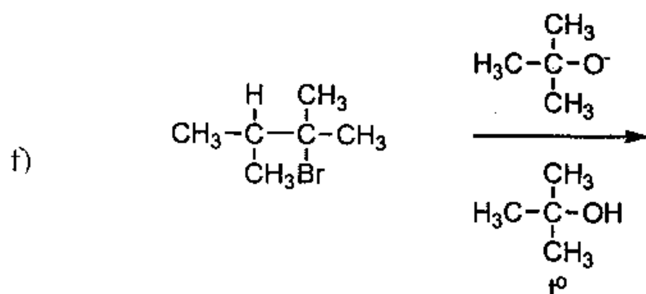


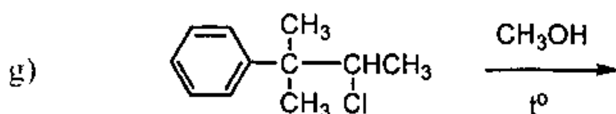


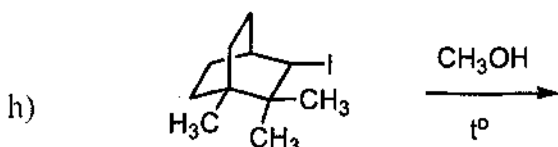




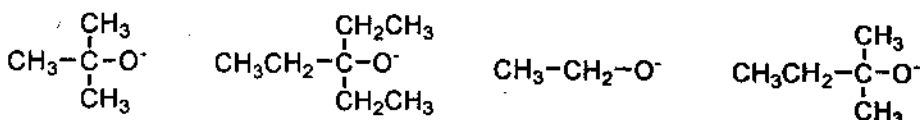


f) 

g) 

h) 

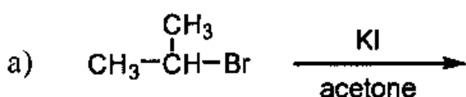
5.11. Khi xử lý dẫn xuất 2-bromo-2,3-dimethylbutane được xử lý với base họ RONa ở nồng độ cao và nhiệt độ cao, thu được hỗn hợp sản phẩm gồm có 1-alkene và 2-alkene. Trong các base dưới đây:

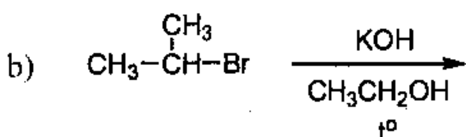


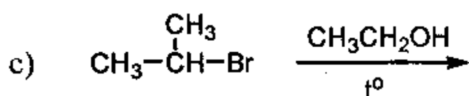
a) base nào cho chủ yếu là sản phẩm 1-alkene?

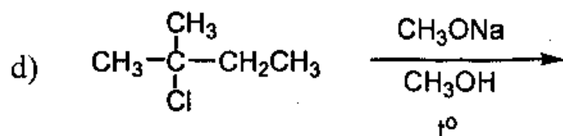
b) base nào cho chủ yếu là sản phẩm 2-alkene?

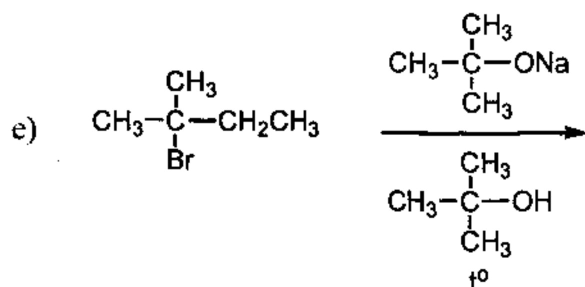
5.12. Hoàn thành các phản ứng sau đây, chỉ rõ phản ứng xảy ra theo cơ chế nào?

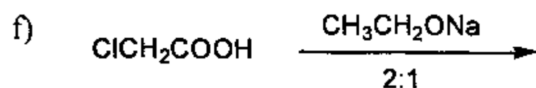
a) 

b) 

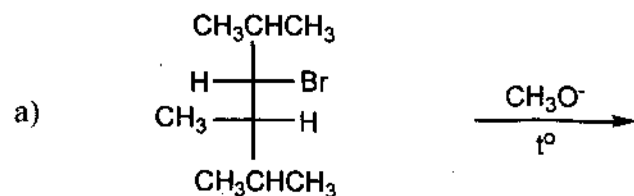
c) 

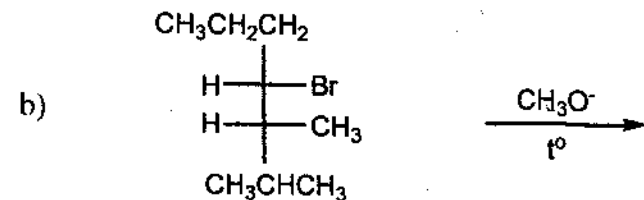
d) 

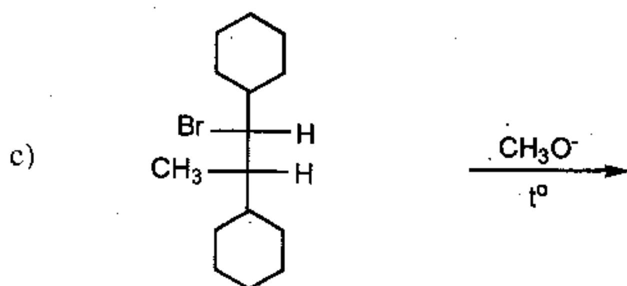
e) 

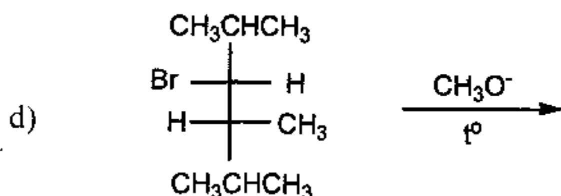
f) 

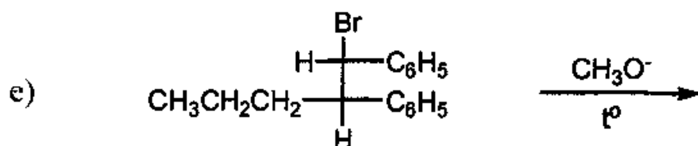
5.13. Hoàn thành các phản ứng tách loại sau đây, xác định rõ đồng phân hình học của sản phẩm alkene tạo thành:

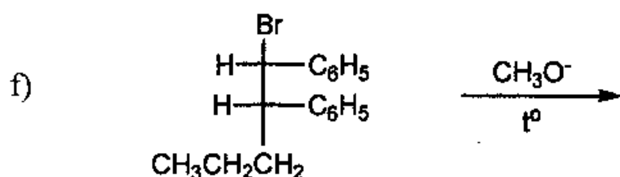
a) 

b) 

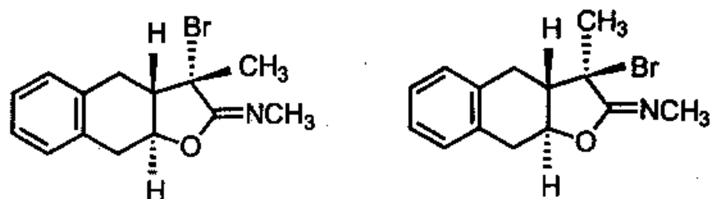
c) 

d) 

e) 

f) 

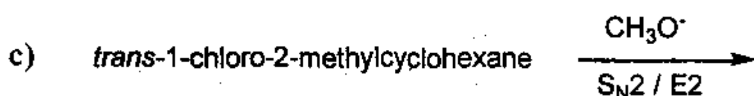
5.14. So sánh sự khác nhau về sản phẩm khi cho hai dẫn xuất sau đây tham gia phản ứng theo điều kiện tách loại đơn phân tử và tách loại lưỡng phân tử?



5.15. Xác định các đồng phân lập thể của cả sản phẩm thế ái nhân và phản ứng tách loại có thể hình thành trong các trường hợp sau:



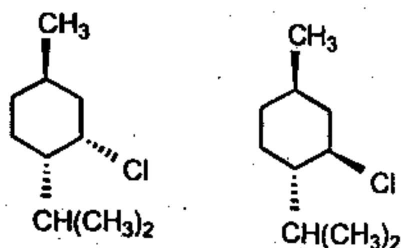








5.16. Hai đồng phân lập thể của menthyl chloride có công thức như sau:



Một đồng phân tham gia phản ứng tách loại lưỡng phân tử dễ dàng khi xử lý với một base mạnh ở nhiệt độ cao, hình thành hai alkene: 75% alkene (A) và 25% alkene (B). Đồng phân còn lại tham gia phản ứng tách loại lưỡng phân tử khó khăn hơn, hình thành duy nhất một sản phẩm alkene.

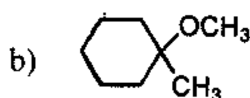
a) Đồng phân menthyl chloride nào tham gia phản ứng tách loại lưỡng phân tử dễ dàng hơn? Giải thích?

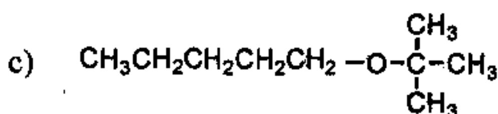
b) Xác định công thức cấu tạo của hai alkene hình thành trong phản ứng thứ nhất? Alkene nào chiếm tỷ lệ cao hơn trong hỗn hợp sản phẩm?

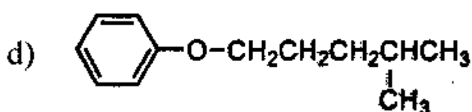
c) Xác định công thức cấu tạo của alkene duy nhất hình thành trong phản ứng thứ hai?

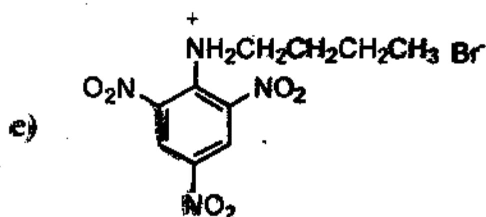
5.17. Xác định cấu trúc của các dẫn xuất organohalide cần sử dụng để điều chế các hợp chất sau đây bằng phản ứng thế ái nhân hoặc phản ứng tách loại thích hợp?

a) 

b) 

c) 

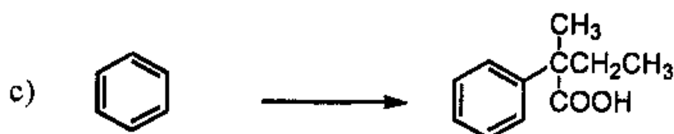
d) 

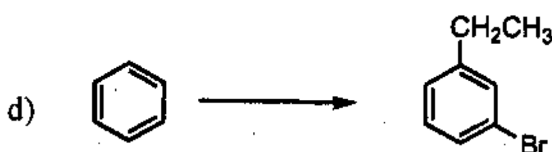
e) 

5.18. Hãy thực hiện các quá trình điều chế sau đây, sử dụng thêm các hợp chất hữu cơ chứa không quá hai nguyên tử carbon và hợp chất vô cơ tự chọn:

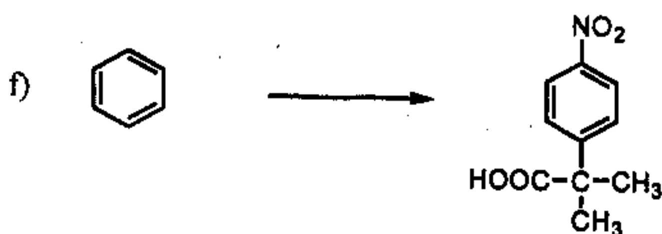
a) 



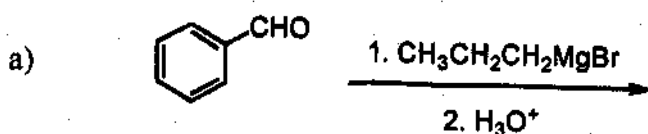


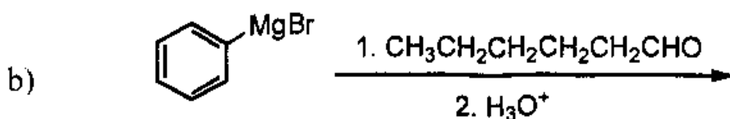


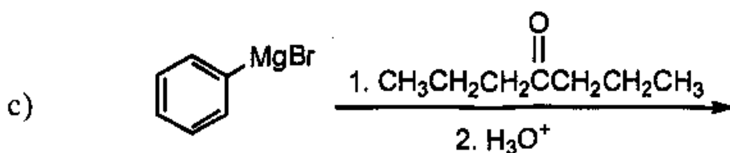


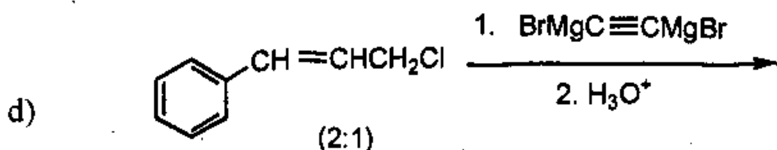


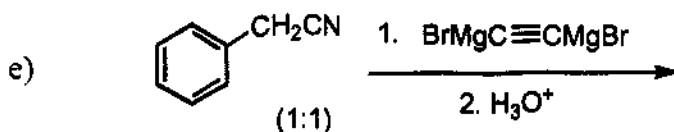
5.19. Hoàn thành các phản ứng sau đây:

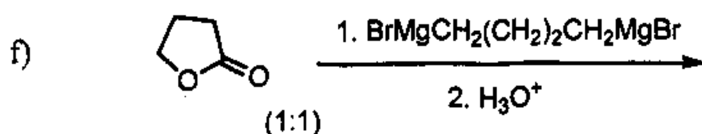


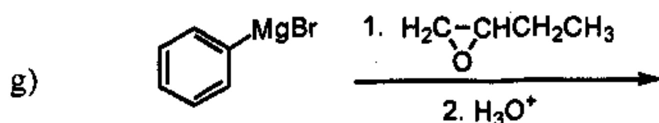
b)

MgBr
1. CH3CH2CH2CH2CH2CHO
2. H3O+

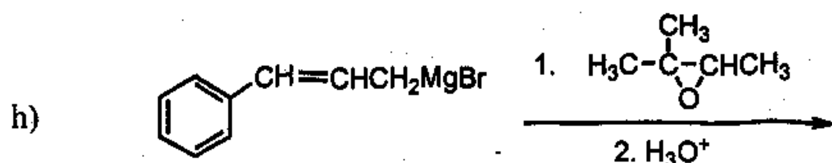
c)

MgBr
O
1. CH3CH2CH2CCH2CH2CH3
2. H3O+

d)

CH=CHCH2Cl
(2:1)
1. BrMgC≡CMgBr
2. H3O+

e)

CH2CN
(1:1)
1. BrMgC≡CMgBr
2. H3O+

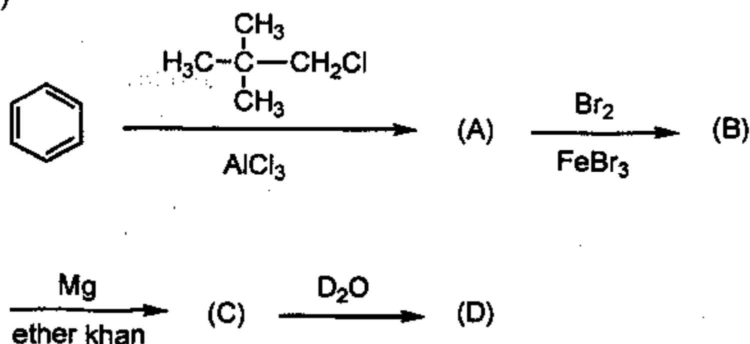
f)

O
O
(1:1)
1. BrMgCH2(CH2)2CH2MgBr
2. H3O+

g)

MgBr
1. H2C-CHCH2CH3
O
2. H3O+

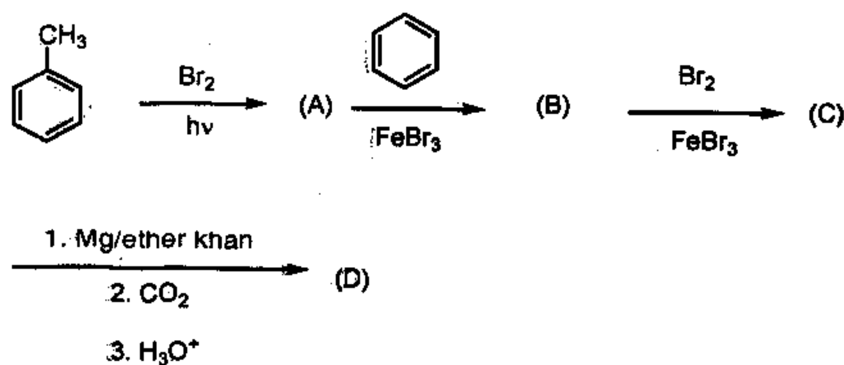
h)

CH=CHCH2MgBr
CH3
1. H3C-C-CHCH3
O
2. H3O+

5.20. Hoàn thành các chuỗi phản ứng sau đây:

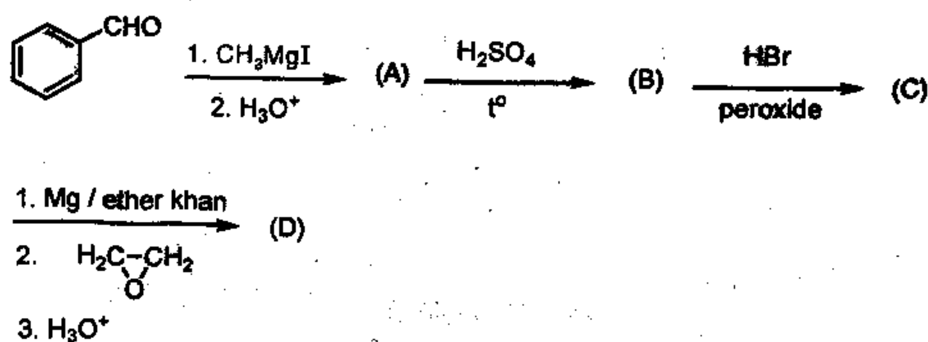
a)



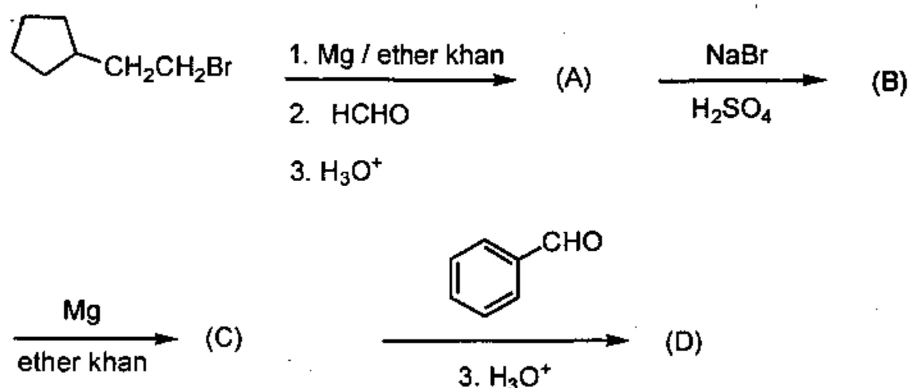
b)



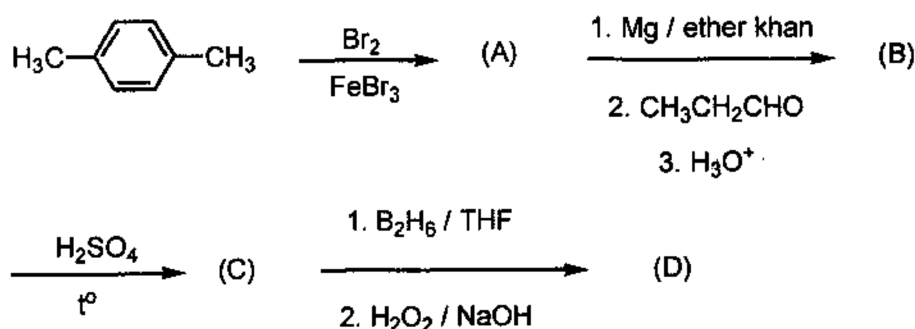
c)



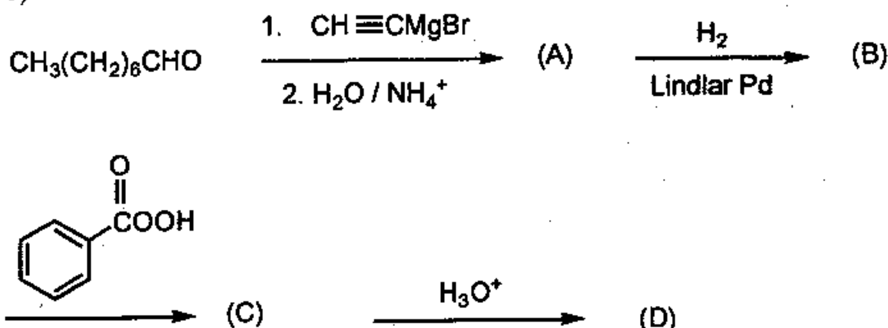
d)



e)



f)

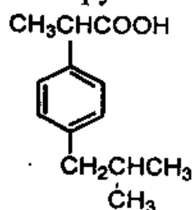


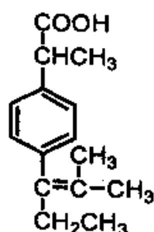
5.21. Chỉ được sử dụng benzene, acetylene, CH_3OH, H_2, Pd, $BaCO_3$, $FeCl_3$, Mg, ether khan, H_2O, H_2SO_4, Br_2, CH_3COCl, CH_3CH_2COCl, $HgSO_4$, $NaNH_2$, và HBr, hãy điều chế 2-phenyl-2-butanol theo bốn phương pháp khác nhau?

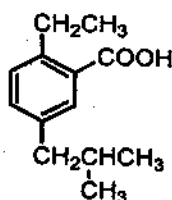
5.22. Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau đây:

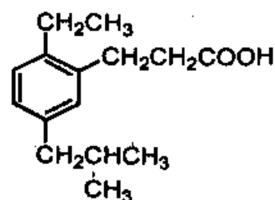
- Bromocyclohexane $\xrightarrow[t^o]{CH_3O^-}$ (A) $\xrightarrow{HCOOH}$ (B)
- (B) $\xrightarrow{1.\ C_6H_5MgBr;\ 2.\ H_3O^+}$ (I)
- (I) $\xrightarrow[to]{KMnO_4}$ (K)
- (I) $\xrightarrow{1.\ Br_2 / FeBr_3;\ 2.\ Al_2O_3,\ t^o;\ 3.\ H_2 / pt}$ (L) $\xrightarrow[\text{ether khan}]{Mg}$ (M) $\xrightarrow{1.\ CO_2;\ 2.\ H_3O^+}$ (N)
- (B) $\xrightarrow{1.\ CH_3CH_2MgBr;\ 2.\ H_3O^+}$ (C) $\xrightarrow[t^o]{H_2SO_4}$ (D) $\xrightarrow{HBr,\ \text{peroxide}}$ (E)
- (E) $\xrightarrow[\text{ether khan}]{Mg}$ (F) $\xrightarrow{1.\ CO_2;\ 2.\ H_3O^+}$ (G)
- (F) $\xrightarrow{1.\ H_2C-CH_2\ (\text{epoxide, O});\ 2.\ H_3O^+}$ (H) $\xrightarrow[\text{pyridine}]{PBr_3}$ (Q) $\xrightarrow[t^o]{CH_3O^-}$ (R) $\xrightarrow{Br_2,\ CCl_4}$ (S)
- (S) $\xrightarrow[t^o]{NaNH_2}$ (T) $\xrightarrow{H_2O,\ H_2SO_4,\ HgSO_4}$ (U) $\xrightarrow{1.\ CH_3CH_2MgBr;\ 2.\ H_3O^+}$ (V)
- (E) $\xrightarrow{NaCN}$ (O) $\xrightarrow{H_3O^+,\ t^o}$ (P)

5.23. Chỉ sử dụng benzene, CH_3CH_2Br, $(CH_3)_2COCl$, $AlCl_3$, Br_2, NaCN, HCl, H_2O, Zn, Hg, Mg, ether khan, ethylene oxide, HBr, H_2SO_4 và pyridine hãy điều chế các chất sau đây:

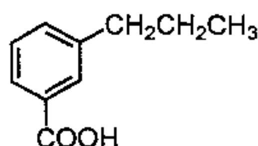


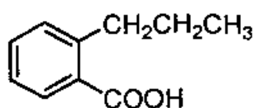


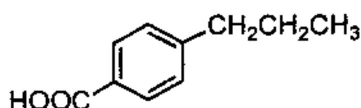


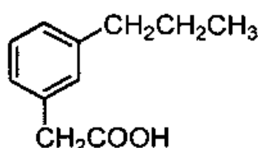


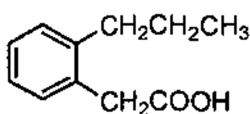
5.24. Chỉ sử dụng benzene, CH_3CH_2COCl, $AlCl_3$, Br_2, $FeBr_3$, NH_2NH_2, NaOH, CO_2, Mg, ether khan, ethylene oxide, $KMnO_4$, H_2O, HBr, PBr_3 và pyridine hãy điều chế các chất sau đây:

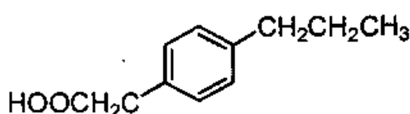


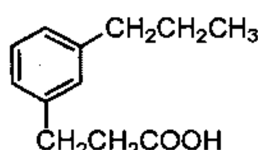


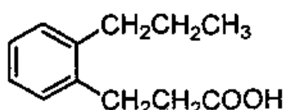


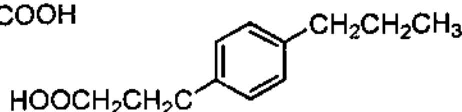




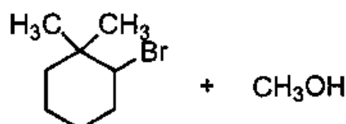




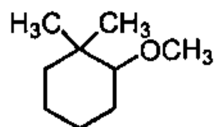


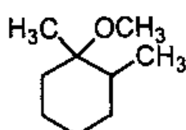


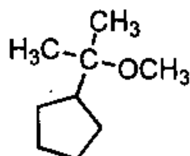
5.25. Khi thực hiện phản ứng sau đây:

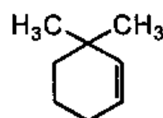


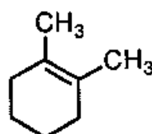
Kết quả thực nghiệm cho thấy thu được một hỗn hợp chứa các sản phẩm sau đây với những tỷ lệ khác nhau:

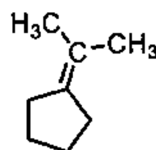






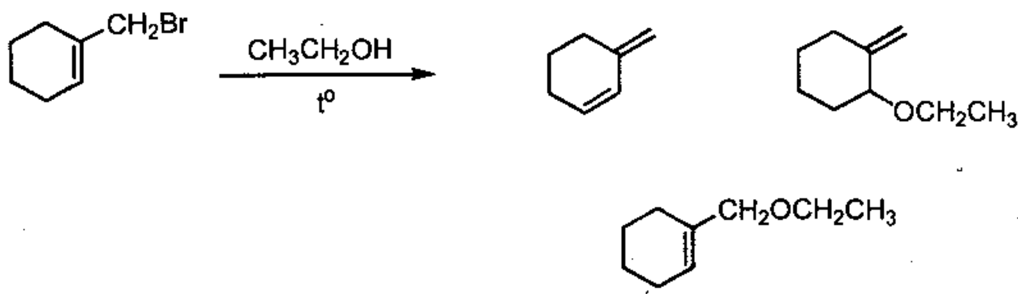






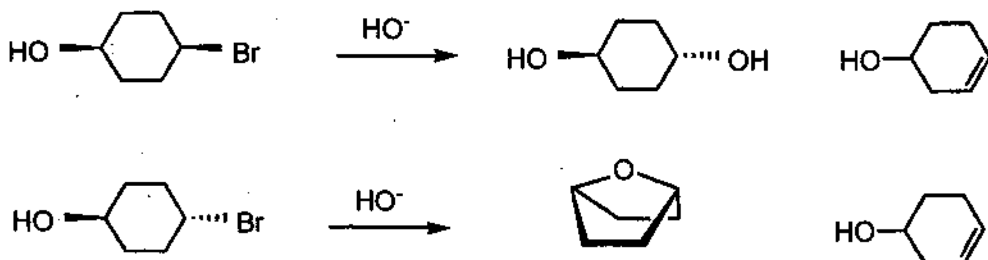
Giải thích sự hình thành các sản phẩm này?

5.26. Khi thực hiện phản ứng ethanol phân hợp chất sau đây, thu được ba sản phẩm như sau:



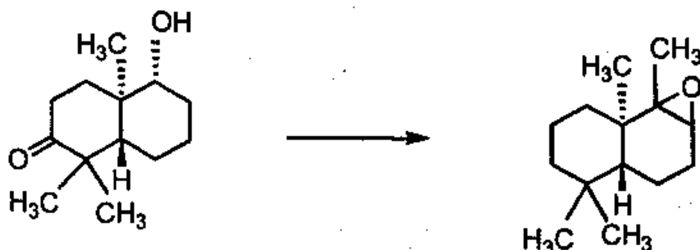
Giải thích sự hình thành các sản phẩm này?

5.27. Khi xử lý *cis*-4-bromocyclohexanol hoặc *trans*-4-bromocyclohexanol với NaOH, xảy ra đồng thời cả phản ứng thế ái nhân và phản ứng tách loại. Trong đó, sản phẩm tách loại của hai phản ứng là như nhau. Tuy nhiên thực nghiệm cho thấy có thể thu được hai sản phẩm thế ái nhân khác nhau từ phản ứng của hai đồng phân nói trên.



Giải thích sự hình thành các sản phẩm này?

5.28. Trong quá trình tổng hợp một hợp chất họ fungitoxin được tìm thấy từ rong biển, người ta đã thực hiện quá trình chuyển hóa sau đây:



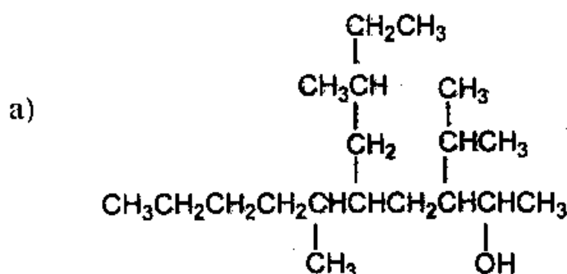
Trình bày các phản ứng được sử dụng trong quá trình tổng hợp nói trên?

Chương 6

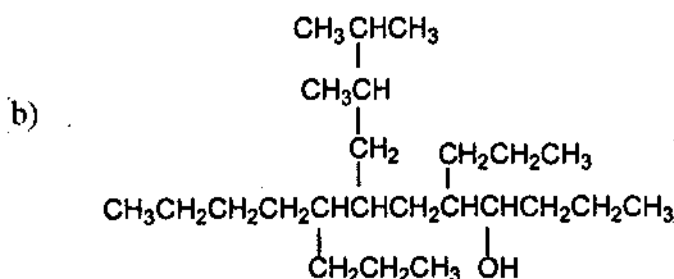
CÁC HỢP CHẤT ALCOHOL VÀ HỢP CHẤT PHENOL

6.1. Gọi tên các hợp chất alcohol hoặc phenol sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

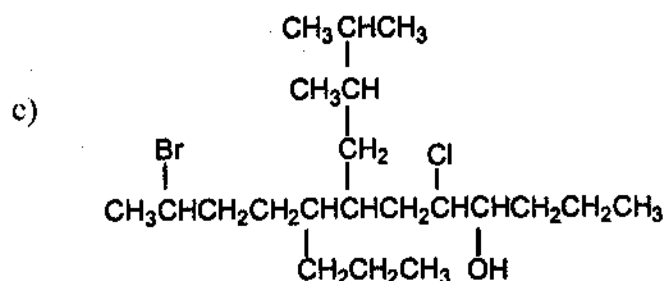
a)



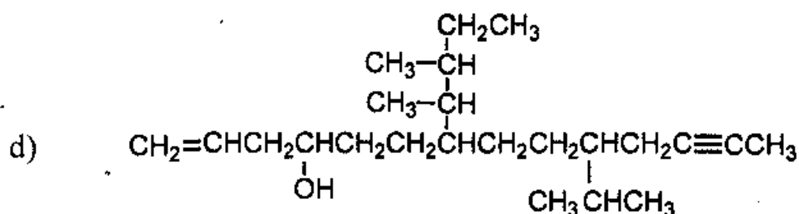
b)



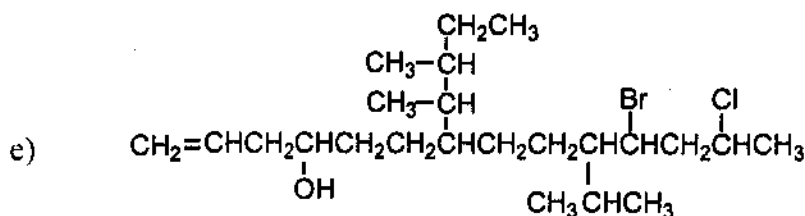
c)



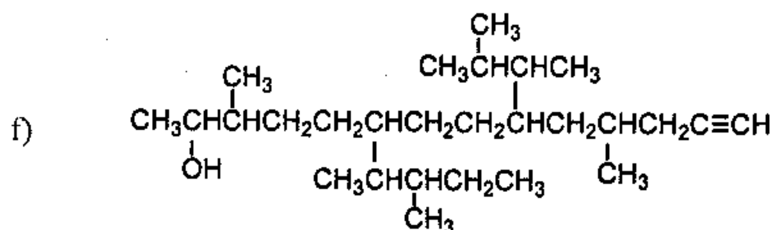
d)



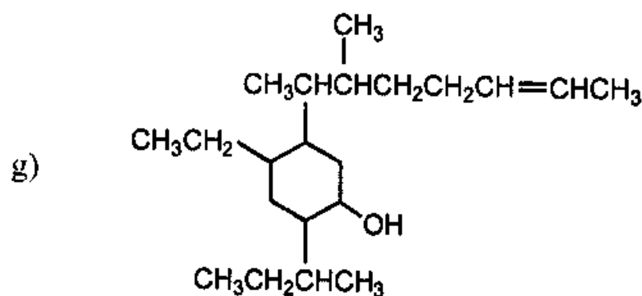
e)



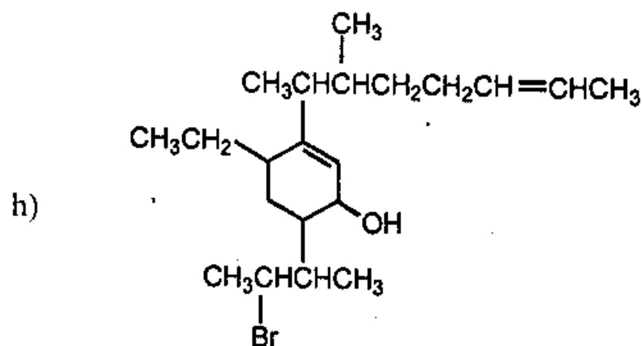
f)



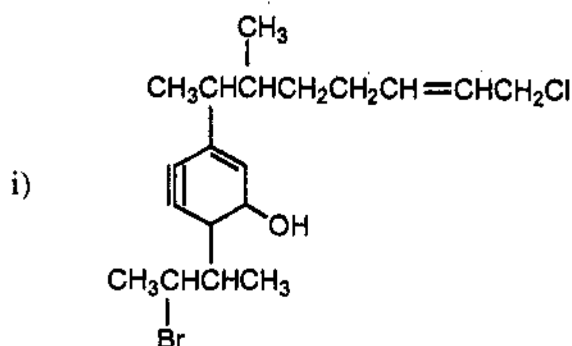
g)



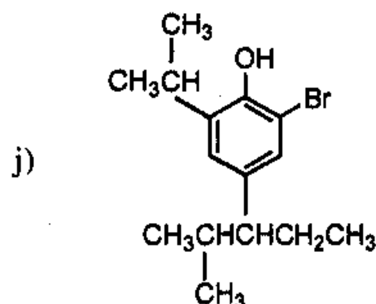
h)



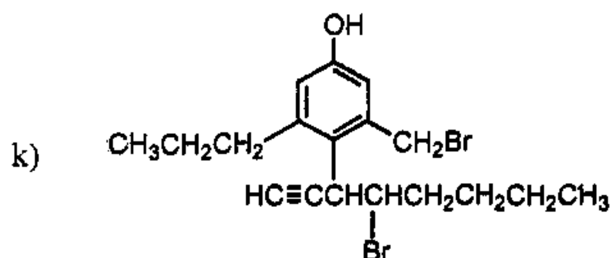
i)



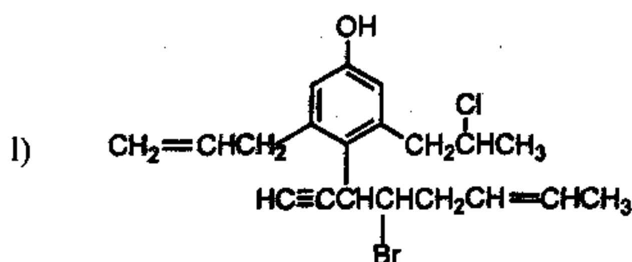
j)



k)



l)



6.2. Xác định công thức cấu tạo của các hợp chất alcohol hay phenol có tên sau đây, để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần viết đầy đủ:

a) 11-isopropyl-5-(3-methylbutan-2-yl)-8-(3-methylpentan-2-yl)-2-tetradecanol

b) (*Z*)-8-(4-bromo-2-methylhexan-3-yl)-5-(3-methylpentan-2-yl)-11-propyl-7-tetradecen-2-ol

c) (*Z*)-8-(4-bromo-2-methylhexan-3-yl)-13-methyl-5-(3-methylpentan-2-yl)-11-(prop-2-ynyl)-7-pentadecen-2-ol

d) (*E*)-9,14-dibromo-8-(3-bromo-4-methylpentan-2-yl)-11-propyl-12-hexadecen-1-yn-5-ol

e) (*E*)-6-allyl-8-bromo-9-(3-bromo-5-chloro-4-methylpentan-2-yl)-4-hexadecen-15-yne-3,12-diol

f) (*E*)-9-bromo-3-(4-(3-bromopentan-2-yl)-5-(pent-4-en-2-yl)cyclohex-2-enyl)-7-decen-4-ol

g) (*E*)-7-(3-((*E*)-but-2-en-2-yl)-4,5-dimethylphenyl)-6-methyl-5-octen-1-yn-3-ol

h) 2-(1-bromo-2-hydroxybutyl)-4-(2-bromopentan-3-yl)-6-propylphenol

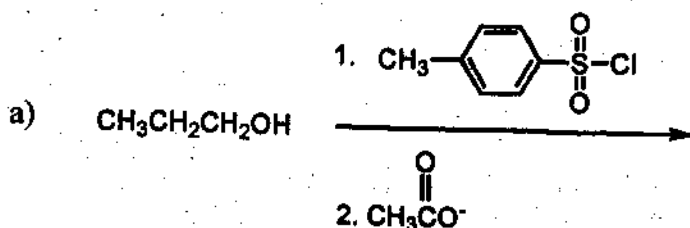
i) 2-(7-bromo-3-(3-methylbutan-2-yl)heptyl)-4-nitro-6-(pentan-2-yl)phenol

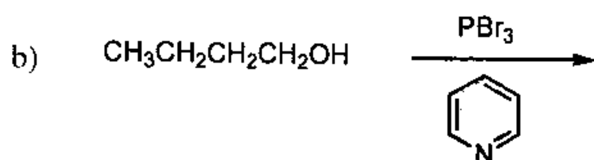
k) (*E*)-2-(7-bromo-3-(3-methylbutan-2-yl)hept-5-ynyl)-4-nitro-6-(pent-2-en-2-yl)phenol

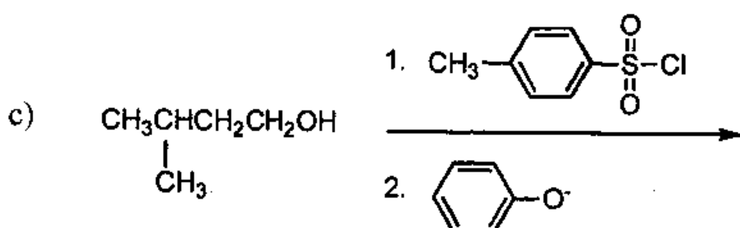
l) 2-((*E*)-3-(3-bromobutan-2-yl)-7-chlorohept-5-enyl)-4-methoxy-6-((*Z*)-1-nitrobut-1-enyl)phenol

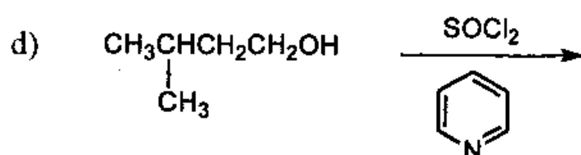
m) (*E*)-2-(3-(3-bromo-4-chlorobutan-2-yl)-7-hydroxyhept-5-enyl)-6-(2-hydroxybut-3-ynyl)-4-methoxyphenol

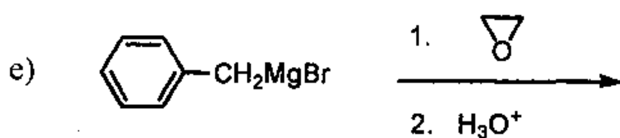
6.3. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây, chưa quan tâm đến các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

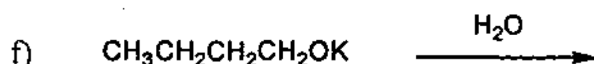


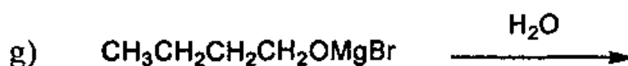

b)
CH3CH2CH2CH2OH
PBr3
N

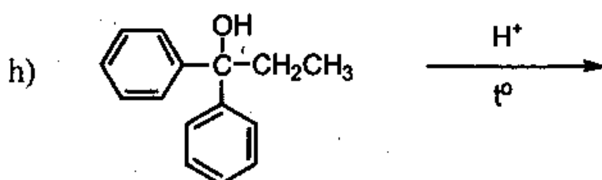

c)
CH3CHCH2CH2OH
CH3
1. CH3
S
O
O
Cl
2.
O-

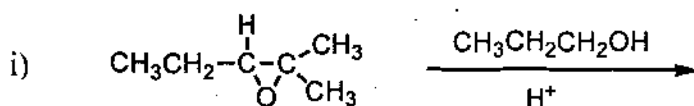

d)
CH3CHCH2CH2OH
CH3
SOCl2
N

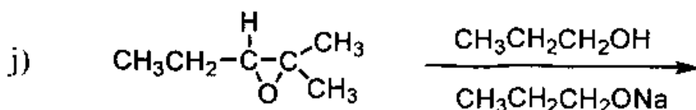

e)
CH2MgBr
1.
O
2. H3O+

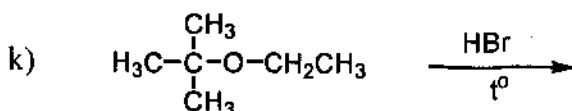

f)
CH3CH2CH2CH2OK
H2O

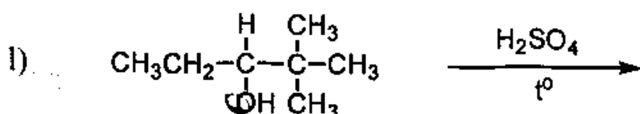

g)
CH3CH2CH2CH2OMgBr
H2O


h)
OH
C
CH2CH3
H+
to

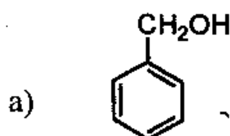
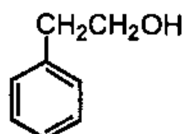
i) 

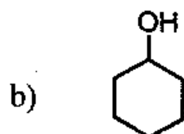
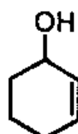
j) 

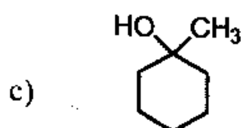
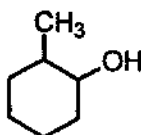
k) 

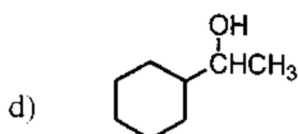
l) 

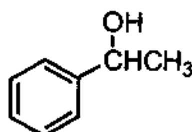
6.4. Khi các cặp hợp chất alcohol sau đây được xử lý với H_2SO_4 đậm đặc ở nhiệt độ cao, hợp chất nào tham gia phản ứng tách loại hình thành alkene dễ dàng hơn?

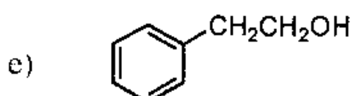
a)  hay 

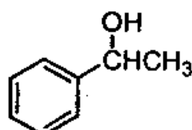
b)  hay 

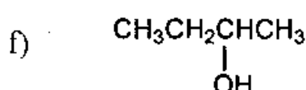
c)  hay 

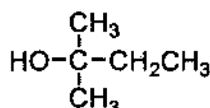
d) 

hay 

e) 

hay 

f) 

hay 

6.5. Viết các phương trình phản ứng, chỉ rõ các tác nhân cần thiết phải sử dụng, để điều chế 1-butanol bằng các phương pháp sau đây:

a) phương pháp hydrobo – oxy hóa alkene

b) phương pháp sử dụng tác nhân Grignard

c) phương pháp sử dụng tác nhân Grignard khác với câu b)

d) phương pháp đi từ carboxylic acid

e) phương pháp đi từ ester

f) phương pháp đi từ aldehyde

6.6. Viết các phương trình phản ứng chỉ rõ các phương pháp điều chế 1-phenylethanol từ một trong các tác chất sau đây, sử dụng thêm các hóa chất tự chọn khác:

a) bromobenzene

b) benzaldehyde

c) benzyl alcohol

d) acetophenone

6.7. Thực hiện các chuyển hóa sau đây, sử dụng thêm hóa chất hữu cơ hoặc vô cơ tự chọn khác:

a) cycloheptanol từ cycloheptanone

b) cycloheptanone từ cycloheptanol

c) benzyl alcohol từ benzaldehyde

d) 3,5-dimethylcyclohexanol thành 1,3,5-trimethylcyclohexanol

e) butyl bromide thành pentyl alcohol

f) benzaldehyde thành styrene

g) cycloheptanone thành cycloheptyl bromide

h) propene thành 1-hepten-4-ol

6.8. Sử dụng tác chất đã cho, cùng với các chất hữu cơ tự chọn chứa không quá hai nguyên tử carbon và các chất vô cơ tự chọn, hãy thực hiện các quá trình tổng hợp sau đây:

a) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COOH$

b) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CHO$

c) $CH_3CH{=}CHCH_3 \longrightarrow CH_3CH{=}C(CH_3)CH_2CH_3$

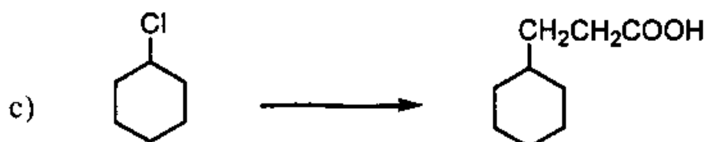
d) $CH_3CH{=}CHCH_3 \longrightarrow CH_3C(OH)(CH_3){-}CH(CH_3)CH_2CH_3$

6.9. Khi được đun nóng với H_2SO_4 đậm đặc ở nhiệt độ cao, cả hai hợp chất 3,3-dimethyl-2-butanol và 2,3-dimethyl-2-butanol đều hình thành cùng một sản phẩm alkene. Giải thích hiện tượng này? Hợp chất alcohol nào có tốc độ phản ứng tách loại lớn hơn?

6.10. Sử dụng tác chất đã cho, cùng với các chất hữu cơ tự chọn chứa không quá hai nguyên tử carbon và các chất vô cơ tự chọn, hãy thực hiện các quá trình tổng hợp sau đây:

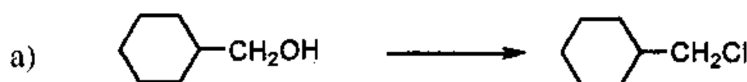
a) cyclohexane $\longrightarrow$ 1,2-cyclohexanediol (OH, OH)

b) cyclohexanol (OH) $\longrightarrow$ 1-methylcyclohexene (CH_3)





6.11. Những tác nhân tốt nhất nên sử dụng để thực hiện các chuyển hóa sau đây là gì? Giải thích?









6.12. Trình bày các phản ứng trong quy trình tổng hợp các hợp chất sau đây từ alcohol chứa không quá bốn nguyên tử carbon cùng với các tác nhân hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

a) 1-butanethiol
b) 1-hexanol
c) 2-hexanol
d) hexanal
e) 2-hexanone
f) hexanoic acid
g) ethyl hexanoate
h) 2-methyl-1,2-propanediol
i) 2,2-dimethylpropanal

6.13. Giải thích tại sao (*S*)-2-butanol có xu hướng hình thành hỗn hợp racemic của 2-butanol khi xử lý với H_2SO_4 đậm đặc ở nhiệt độ cao?

6.14. Bắt đầu bằng (*R*)-1-deuterio-1-propanol, sử dụng những phương pháp nào để có thể điều chế được các hợp chất sau đây?

a) (*S*)-1-deuterio-1-propanol

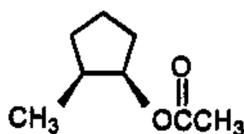
b) (*S*)-1-deuterio-1-methoxypropane

c) (*R*)-1-deuterio-1-methoxypropane

6.15. Thực hiện phản ứng giữa phenylmagnesium bromide và 4-*tert*-butylcyclohexanone, sau đó thủy phân sản phẩm với sự có mặt của acid, sẽ thu được hỗn hợp một đôi đối quang của hai alcohol bậc ba. Cả hai alcohol này khi được xử lý với H_2SO_4 ở nhiệt độ cao sẽ hình thành cùng một alkene. Viết các phương trình phản ứng xảy ra?

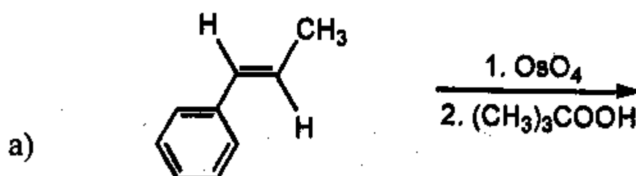
6.16. Đồng phân quang học tinh khiết (*S*)-(+)-2-butanol được chuyển hoá thành methanesulfonate ester tương ứng bằng tác nhân CH_3SO_2Cl có mặt pyridine. Sản phẩm sulfonate ester nói trên khi tham gia phản ứng với $NaSCH_2CH_3$ sẽ hình thành sản phẩm sulfide. Xác định và giải thích cấu hình tuyệt đối của sản phẩm sulfide này. Nếu xử lý (*S*)-(+)-2-butanol với PBr_3, sau đó với $NaSCH_2CH_3$, cũng sẽ thu được sản phẩm sulfide. Xác định và giải thích cấu hình tuyệt đối của sản phẩm sulfide trong trường hợp này.

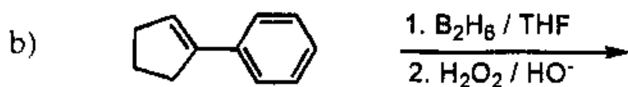
6.17. Hãy đề nghị phương pháp điều chế *cis*-2-methylcyclopentyl acetate đi từ *trans*-2-methylcyclopentanol và phương pháp đi từ 1-methylcyclopentanol.

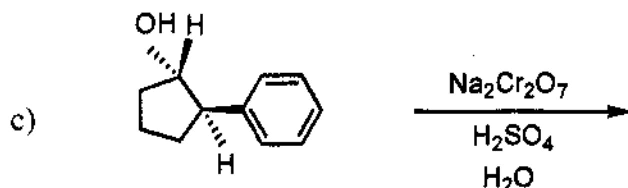


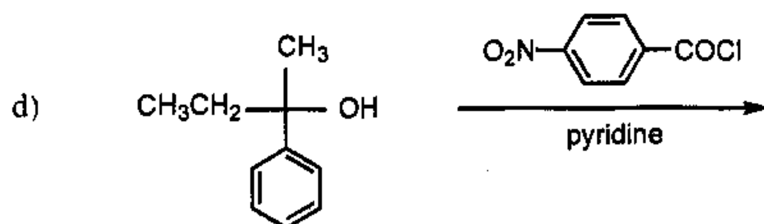
cis-2-methylcyclopentyl acetate

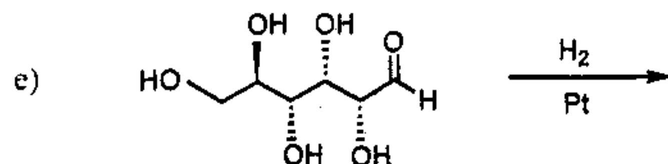
6.18. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây, bao gồm tất cả các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

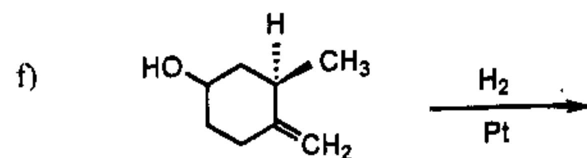
a) 

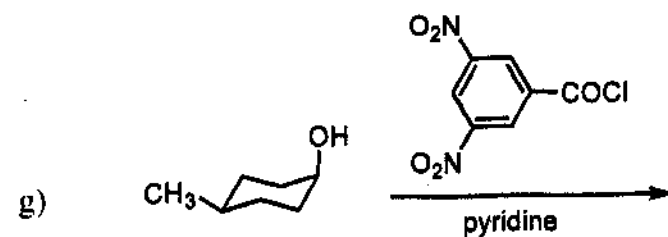

b)
1. B_2H_6 / THF
2. H_2O_2 / HO^-


c)
OH H
H
$Na_2Cr_2O_7$
H_2SO_4
H_2O

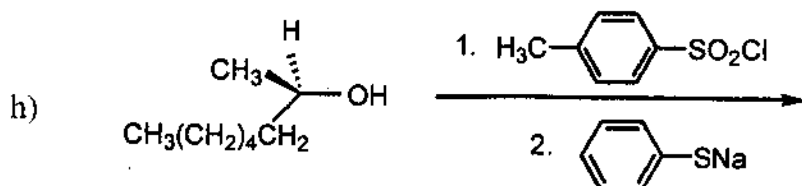

d)
CH_3
CH_3CH_2
OH
O_2N
COCl
pyridine


e)
OH OH
HO
O
H
OH OH
H_2
Pt

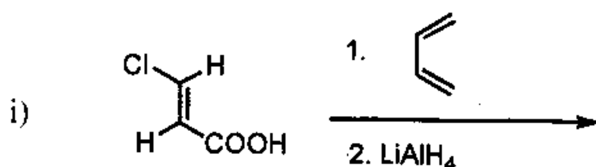

f)
H
HO
CH_3
CH_2
H_2
Pt


g)
O_2N
COCl
O_2N
OH
CH_3
pyridine

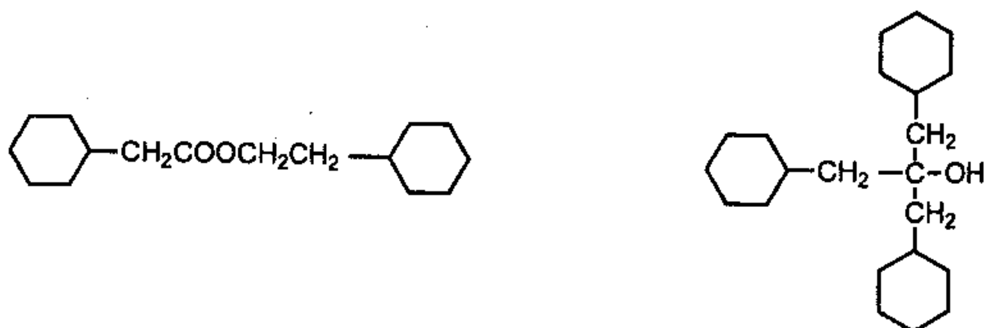
h)

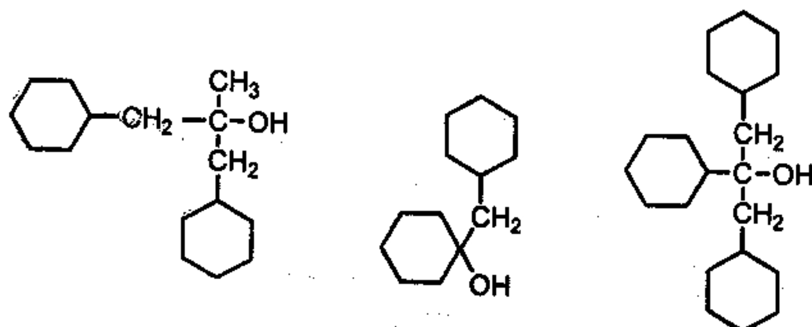


i)



6.19. Chỉ được sử dụng cyclohexane, Li, CuI, CH_4, Br_2, HBr, peroxide, $(CH_3CH_2)_3CONa$, H_2O, Mg, ether khan, CO_2, acetylene, H_2SO_4, $HgSO_4$, H_2CrO_4, O_3, Zn, $LiAlH_4$ và NaOH, hãy điều chế các chất sau đây:





6.20. Hoàn thành dãy chuyển hóa sau đây:

(methylcyclohexane, CH_3) $\xrightarrow[h\nu]{Br_2}$ (A) $\xrightarrow[t^o]{CH_3ONa}$ (B) $\xrightarrow[CCl_4]{Br_2}$ (C) + (D)

(B) $\xrightarrow{HCOOOH}$ (E) $\xrightarrow{H_3O^+}$ (F) + (G)

(E) $\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ C_6H_5MgBr}$ (H) $\xrightarrow[pyridine]{SOCl_2}$ (I) $\xrightarrow[t^o]{CH_3ONa}$ (J)

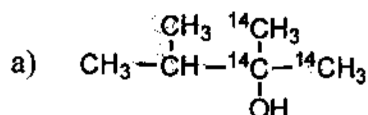
(J) $\xrightarrow[2.\ Zn\ /\ CH_3COOH]{1.\ O_3}$ (K) $\xrightarrow[(2:1)]{NaBH_4}$ (L) $\xrightarrow[2.\ CH_3Br]{1.\ Na}$ (M)

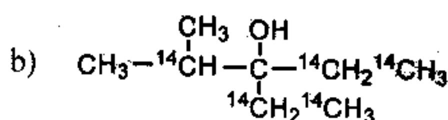
(B) $\xrightarrow[2.\ H_2O_2\ /\ HO^-]{1.\ B_2H_6\ /\ THF}$ (N) $\xrightarrow{H_2CrO_4}$ (O) $\xrightarrow[2.\ H_3O+]{1.\ CH_3MgBr}$ (P) $\xrightarrow[t^o]{H_2SO_4}$ (Q) $\xrightarrow[H_2O,\ 0\ ^oC]{KMnO_4}$ (R)

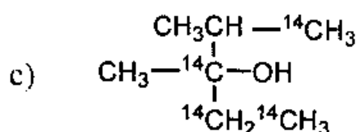
(B) $\xrightarrow[2.\ Zn\ /\ CH_3COOH]{1.\ O_3}$ (S) $\xrightarrow{H_2CrO_4}$ (T) $\xrightarrow[H_2SO_4]{CH_3OH}$ (Y) $\xrightarrow[2.\ H_3O+\ (3:1)]{1.\ CH_3MgBr}$ (Z)

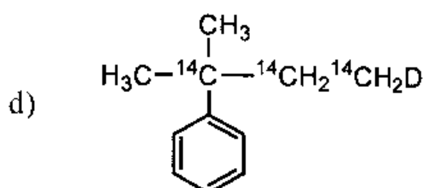
(S) $\xrightarrow[2.\ H_3O+]{1.\ CH_3MgBr\ (2:1)}$ (U) $\xrightarrow[pyridine]{SOCl_2}$ (V) $\xrightarrow[2.\ H_3O+]{1.\ NaCN}$ (X)

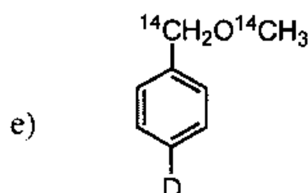
6.21. Từ nguồn nguyên liệu ban đầu là $^{14}CH_3OH$ và D_2O, cùng với các hoá chất tự chọn khác, hãy đề xuất quy trình tổng hợp các hợp chất sau đây:

a) 

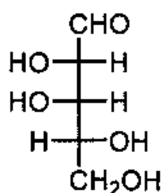
b) 

c) 

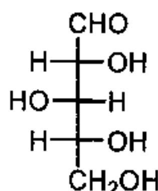
d) 

e) 

6.22. Hai lọ mất nhãn lần lượt đựng hai hai loại đường là *D*-lyxose và *D*-xylose. Trình bày phương pháp phân biệt hai loại đường này?

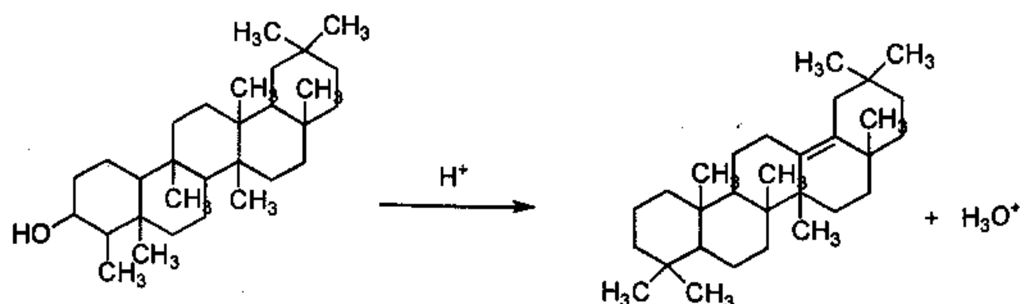


D-lyxose



D-xylose

6.23. Đề nghị cơ chế phản ứng cho chuyển hóa sau đây:



6.24. Xác định sản phẩm chính từ phản ứng giữa *o*-cresol với các chất sau đây:

a) dung dịch NaOH trong nước

b) dung dịch $NaHCO_3$ trong nước

c) HBr đậm đặc và nóng

d) methylsulfate, trong dung dịch NaOH với dung môi là nước

e) benzyl bromide, trong dung dịch NaOH với dung môi là nước

f) bromobenzene, trong dung dịch NaOH với dung môi là nước

g) 2,4-dinitrochlorobenzene, trong dung dịch NaOH với dung môi là nước

h) acetic acid, có mặt H_2SO_4

i) acetic anhydride

j) phthalic anhydride

k) *p*-nitrobenzoyl chloride, có mặt pyridine

l) benzenesulfonyl chloride, trong dung dịch NaOH với dung môi là nước

m) sản phẩm câu i), có mặt $AlCl_3$

n) thionyl chloride

o) hydrogen, có mặt xúc tác Ni ở áp suất 20 atm và nhiệt độ 200 °C

p) dung dịch HNO_3 loãng ở nhiệt độ thấp

q) H_2SO_4 ở 15 °C

r) H_2SO_4 ở 100 °C

s) dung dịch nước Br_2

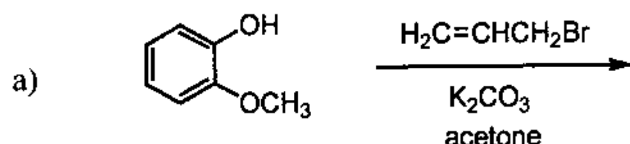
t) Br_2 trong dung môi CS_2

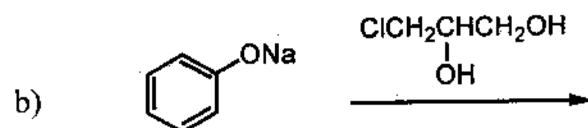
u) CO_2, có mặt NaOH, ở nhiệt độ 125 °C và áp suất 5 atm

v) $CHCl_3$, trong dung dịch NaOH với dung môi là nước ở 70 °C

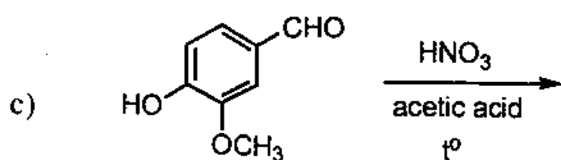
6.25. Với các phản ứng tương tự như câu 6.24, trong đó *o*-cresol được thay thế bằng anisole, hãy viết các phương trình phản ứng có thể xảy ra?

6.26. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây:

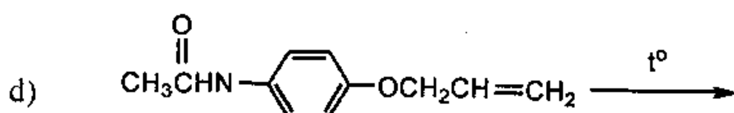
a) 

b) 

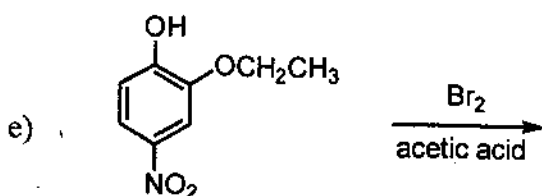
c)


CHO
HO
OCH3
HNO3
acetic acid
t°

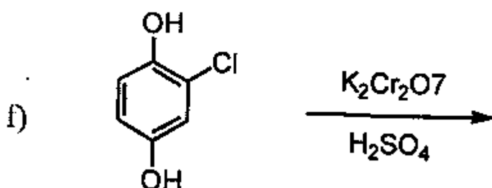
d)


O
CH3CHN
OCH2CH=CH2
t°

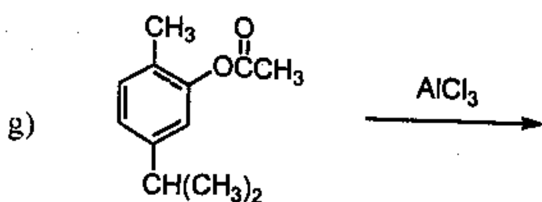
e)


OH
OCH2CH3
NO2
Br2
acetic acid

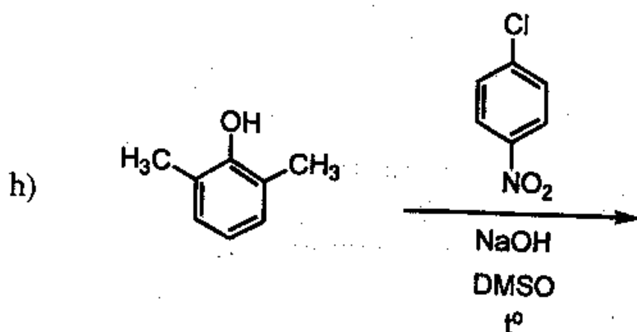
f)

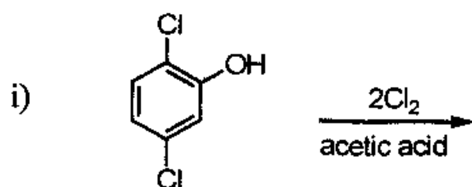

OH
Cl
OH
K2Cr2O7
H2SO4

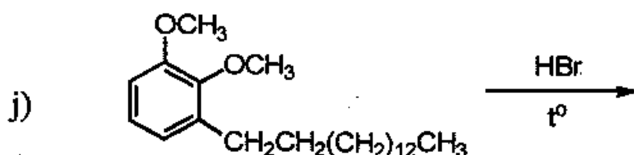
g)

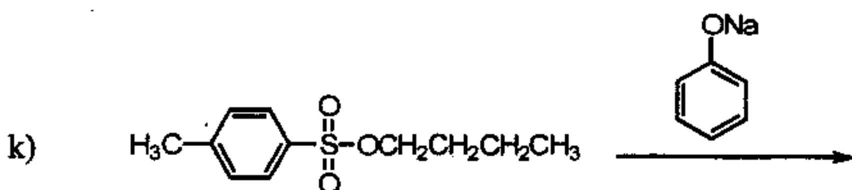

CH3
O
OCCH3
CH(CH3)2
AlCl3

h)

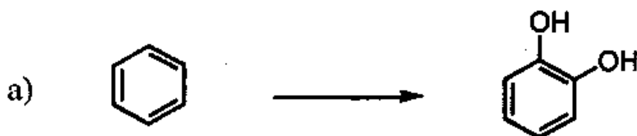

OH
H3C
CH3
Cl
NO2
NaOH
DMSO
t°

i) 

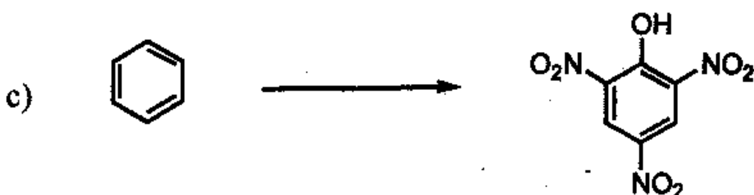
j) 

k) 

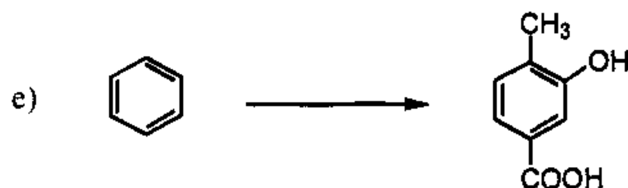
6.27. Viết các phương trình phản ứng thực hiện các chuyển hóa sau đây, sử dụng thêm các hóa chất tự chọn khác:

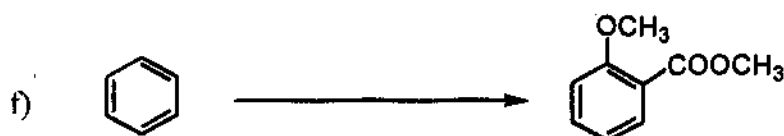
a) 

b) 

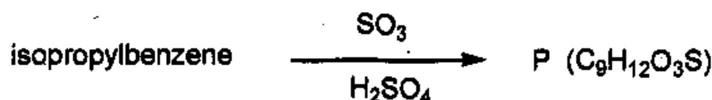
c) 

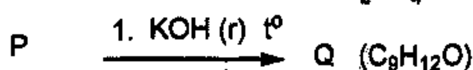
d)

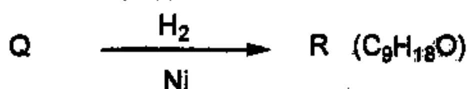

e)


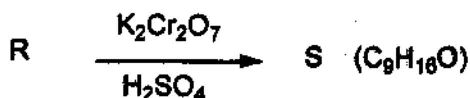
f)


6.28. (-)-Phellandral, $C_{10}H_{16}O$, một hợp chất terpene được tìm thấy trong tinh dầu tách được từ cây Bạch đàn. Hợp chất này bị oxy hóa bởi thuốc thử Tollen thành (-)-phellandric acid, $C_{10}H_{16}O_2$, và acid này có khả năng tham gia phản ứng với một phân tử hydrogen, hình thành dihydrophenllandric acid, $C_{10}H_{18}O_2$. Phellandral được tổng hợp như sau:



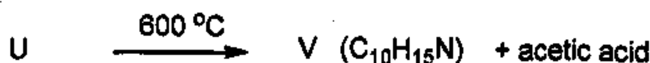


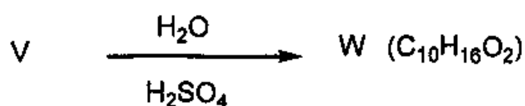




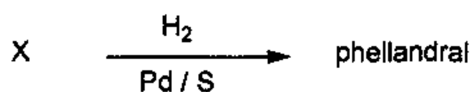










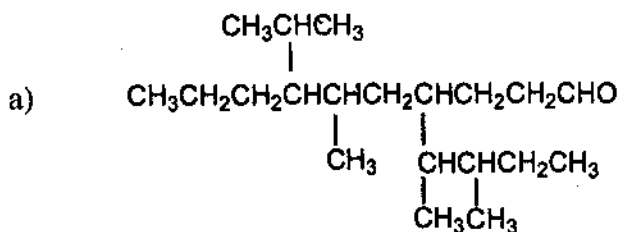


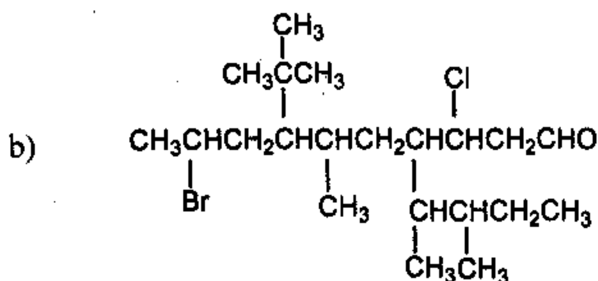
Viết tất cả các phương trình phản ứng xảy ra? Tại sao Phellandral được tổng hợp ra không có hoạt tính quang học?

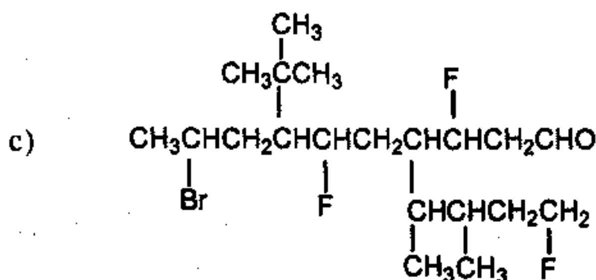
Chương 7

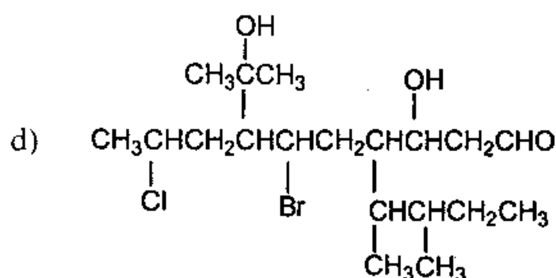
CÁC HỢP CHẤT CARBONYL

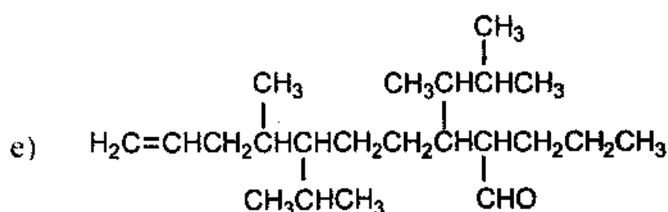
7.1. Gọi tên các hợp chất aldehyde hoặc ketone sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

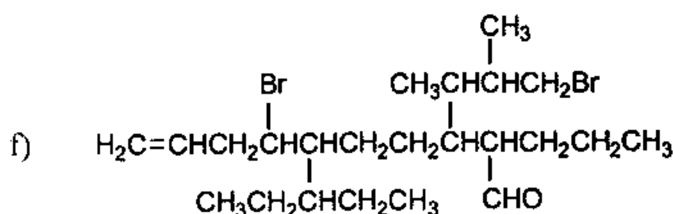
a) 

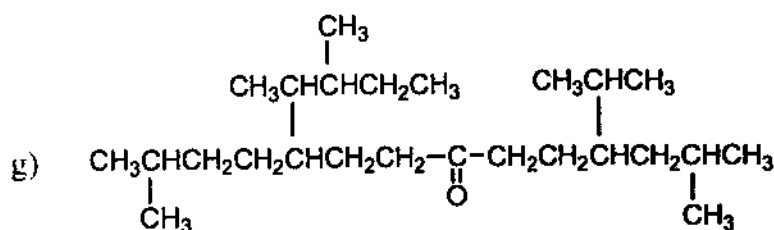
b) 

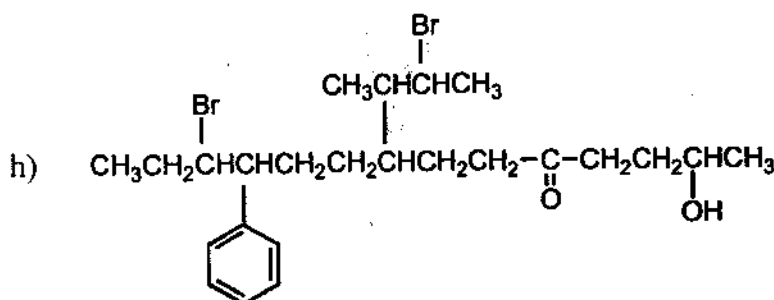
c) 

d) 
OH
CH3CCH3
OH
CH3CHCH2CHCHCH2CHCHCH2CHO
Cl
Br
CHCHCH2CH3
CH3CH3

e) 
CH3
CH3
CH3CHCHCH3
H2C=CHCH2CHCHCH2CH2CHCHCH2CH2CH3
CH3CHCH3
CHO

f) 
CH3
Br
CH3CHCHCH2Br
H2C=CHCH2CHCHCH2CH2CHCHCH2CH2CH3
CH3CH2CHCH2CH3
CHO

g) 
CH3
CH3CHCHCH2CH3
CH3CHCH3
CH3CHCH2CH2CHCH2CH2–C–CH2CH2CHCH2CHCH3
CH3
O
CH3

h) 
Br
CH3CHCHCH3
Br
CH3CH2CHCHCH2CH2CHCH2CH2–C–CH2CH2CHCH3
O
OH

i) $CH_3CH_2CH(Br)CH(C_6H_{11})CH_2CH_2CH[CH(CH_3)CH(Br)CH_3]CH_2CH_2-C(=O)-CH_2CH(OH)CH(OCH_3)CH_2Cl$

Br; $CH_3CHCHCH_3$ with Br; Br; OH

$CH_3CH_2CHCHCH_2CH_2CHCH_2CH_2-C-CH_2CHCHCH_2Cl$

O; OCH_3

j) CH_3CHCl; OH

$CH_3CHCHCH_2CH_2CHCHCH_2Br$

O; CH_3

CH_3

CH_3CHCH_3

k) CH_3

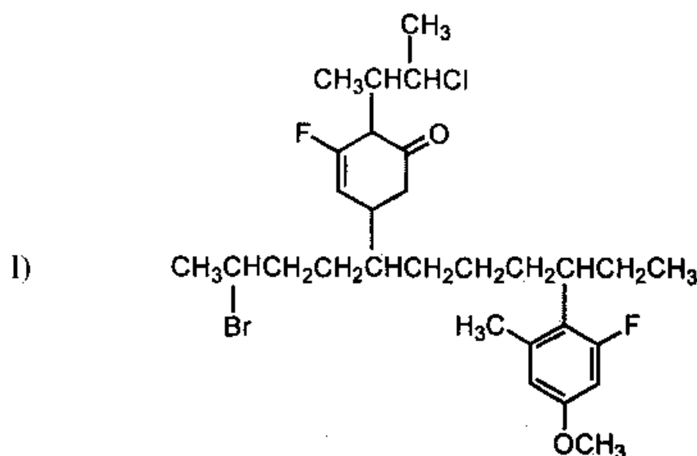
$CH_3CHCHCl$

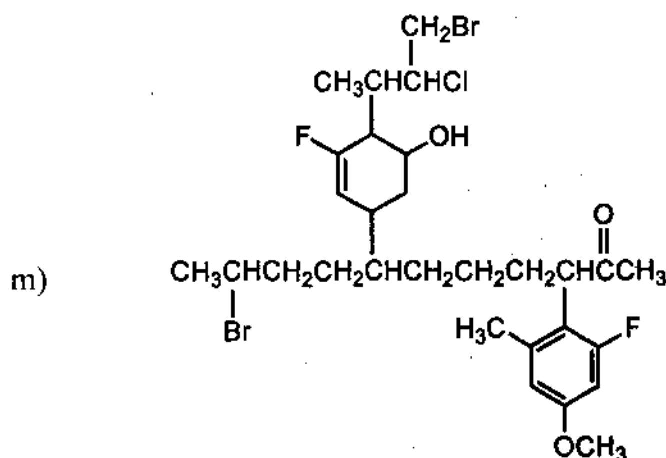
F; O

$CH_3CHCH_2CH_2CHCH_2CH_2CH_2CHCH=CH_2$

CH_3

OH





7.2. Xác định công thức cấu tạo của các hợp chất aldehyde hoặc ketone có tên sau đây, để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần viết đầy đủ:

a) 5,9,10-triisobutyl-6-(1,2,3-trichloropentyl)tetradecanal

b) 9-(1-chloroethyl)-3-(3-hydroxybutan-2-yl)-7,8-dimethyl-2-propyldodecanal

c) (*E*)-8-bromo-3-(1-bromo-3-hydroxybutan-2-yl)-9-(1-chloroethyl)-7-methyl-2-propyldodec-4-enal

d) (*E*)-7-bromo-3-(1-bromo-3-hydroxybutan-2-yl)-9-(1-chloroethyl)-8-(3-methoxyphenyl)-2-propyldodec-4-enal

e) (*E*)-5-(1-bromo-3-hydroxybutan-2-yl)-11-(1-chloroethyl)-9-iodo-10-(3-methoxyphenyl)-6-tetradecen-4-one

f) (*E*)-4-(5-bromocyclohex-2-enyl)-5-(but-3-en-2-yl)-10-*tert*-butyl-3-methyl-2-tetradecen-7-one

g) (*Z*)-3-bromo-10-(2-bromobutan-2-yl)-4-(5-bromocyclohex-2-enyl)-5-((*Z*)-pent-3-en-2-yl)-2-tetradecen-7-one

h) (*E*)-10-(2-bromobutan-2-yl)-5-((*E*)-1-(5-bromocyclohex-2-enyl)but-2-enyl)-4-methyl-2-phenyl-2-tetradecen-7-one

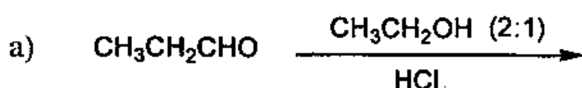
i) 5-(9-bromododecan-5-yl)-2-(3-methylbut-3-en-2-yl)-3-cyclohexenone

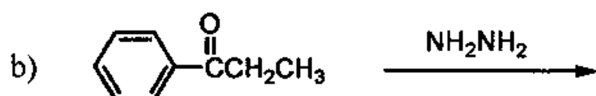
k) 2-(3-bromobut-3-en-2-yl)-5-(9-bromododec-1-en-11-yn-5-yl)-3-cyclohexenone

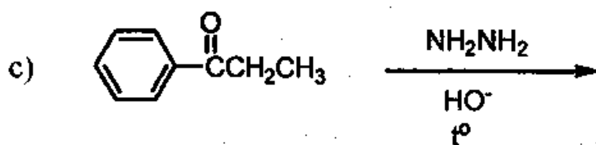
l) 2-(3-bromo-1-cyclohexylbut-3-en-2-yl)-5-(9-bromo-7-hydroxydodeca-1,11-dien-5-yl)-3-cyclohexenone

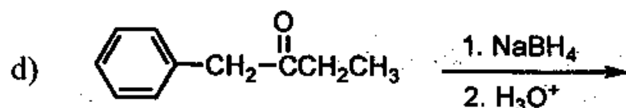
m) 10-bromo-8-(4-(2-bromopent-1-en-3-yl)cyclohexyl)-6-methoxydodeca-1,11-dien-3-one

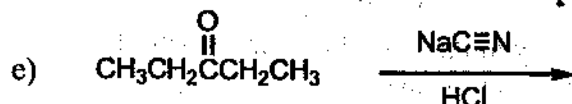
7.3. Hoàn thành các phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

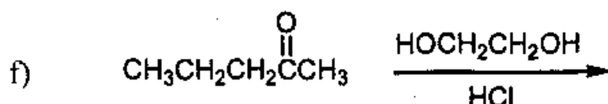


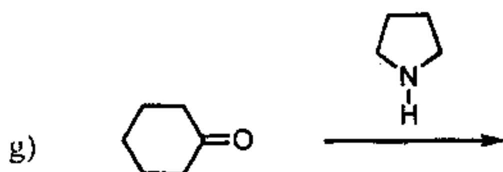


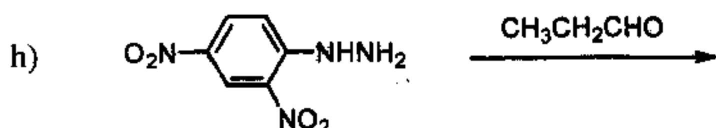




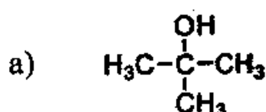


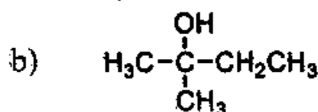


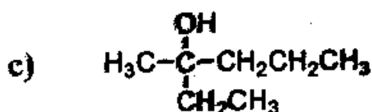


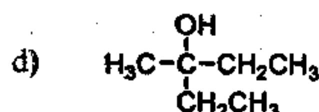


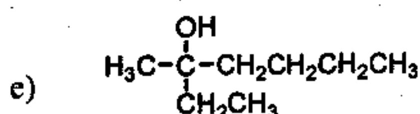
7.4. Những hợp chất nào trong những alcohol sau đây có thể được điều chế từ phản ứng giữa hợp chất ketone và hợp chất cơ magnesium, hoặc từ phản ứng của hợp chất ester và một lượng thừa cơ magnesium? Xác định cấu trúc của các hợp chất ketone, ester và cơ magnesium được sử dụng trong những trường hợp đó?

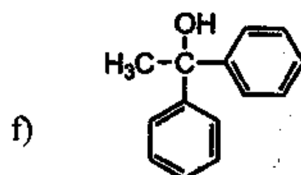












7.5. Xác định sản phẩm của phản ứng giữa propanal với các hợp chất sau đây:

a) lithium aluminum hydride

b) sodium borohydride

c) hydrogen (có mặt xúc tác nickel)

d) methylmagnesium iodide, sau đó thủy phân với xúc tác acid

e) sodium acetylide, sau đó thủy phân với xúc tác acid

f) phenyllithium, sau đó thủy phân với xúc tác acid

g) methanol, có mặt khí hydrogen chloride hòa tan

h) ethylene glycol, có mặt *p*-toluenesulfonic acid trong benzene

i) aniline

j) dimethylamine, có mặt *p*-toluenesulfonic acid trong benzene

k) hydroxylamine

l) hydrazine

m) sản phẩm câu l), được gia nhiệt với NaOH trong triethylene glycol

n) *p*-nitrophenylhydrazine

o) semicarbazide

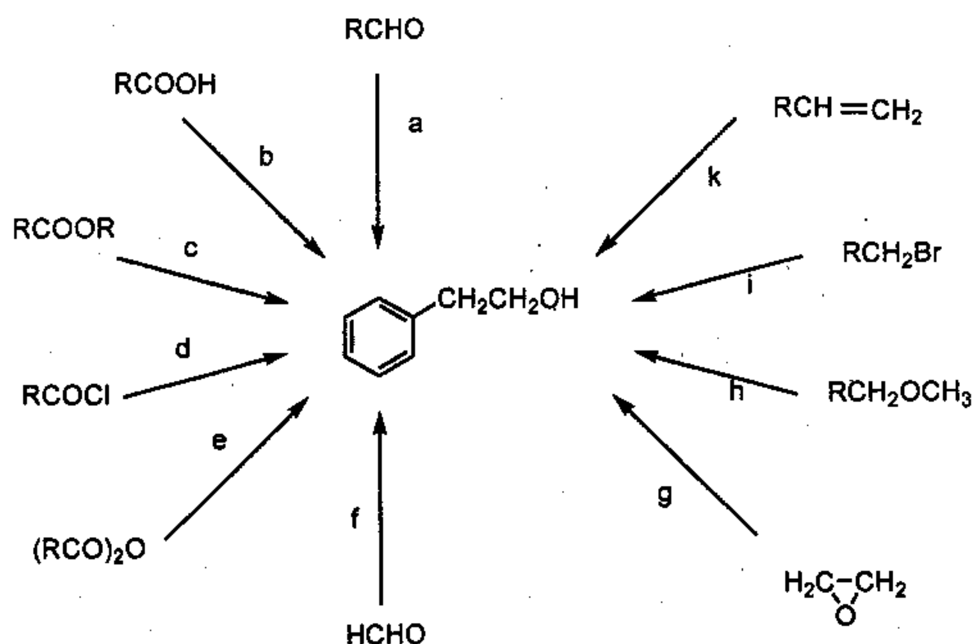
p) ethylidenetriphenylphosphorane

q) sodium cyanide, có mặt sulfuric acid

r) chromic acid

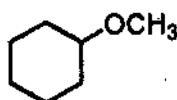
7.6. Xác định sản phẩm của các phản ứng tương tự như câu 7.5, trong đó cyclopentanone được sử dụng thay thế cho propanal.

7.7. Xác định cấu trúc tác chất và các điều kiện thích hợp để thực hiện các chuyển hóa sau đây:

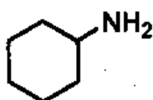


7.8. Sử dụng cyclohexanone làm tác chất ban đầu, viết các phương trình phản ứng điều chế các chất sau đây, sử dụng thêm các hóa chất tự chọn khác:

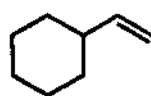
a)



d)

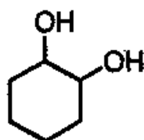


g)

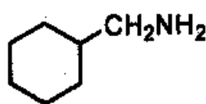


(Hai phương pháp)

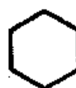
b)



e)

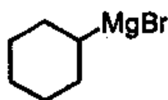


h)

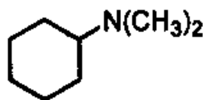


(Hai phương pháp)

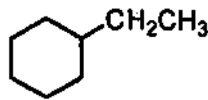
c)



f)

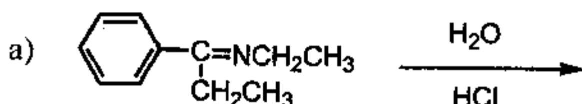


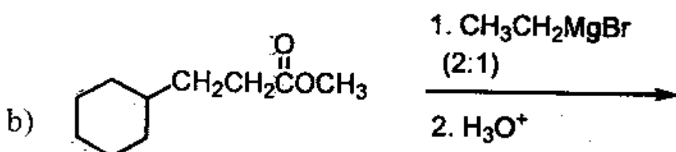
i)

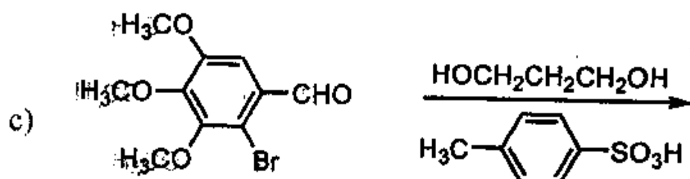


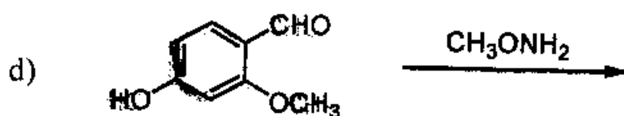
(Hai phương pháp)

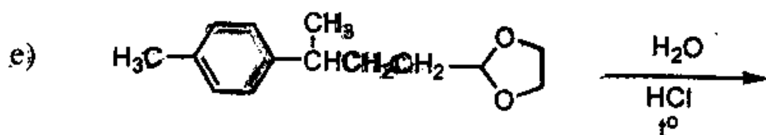
7.9. Xác định sản phẩm chính của các phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

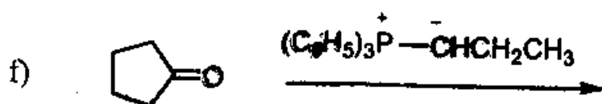
a) 

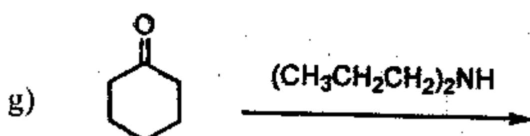
b) 

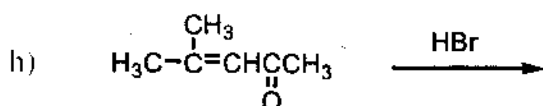
c) 

d) 

e) 

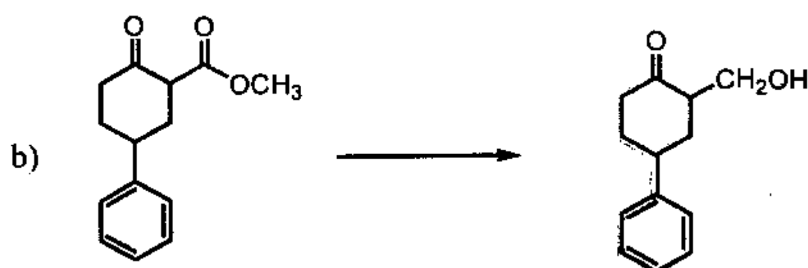
f) 

g) 

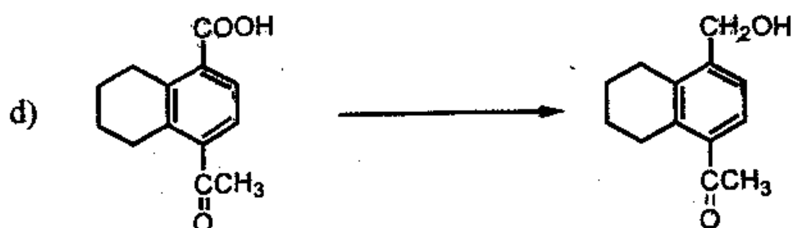


7.10. Thực hiện các quá trình điều chế sau đây, sử dụng thêm các hóa chất hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:



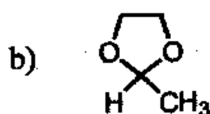




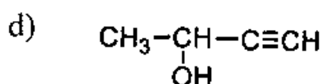


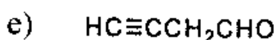
7.11. Chỉ sử dụng ethanol làm nguồn cung cấp carbon cho sản phẩm, cùng với các tác nhân hữu cơ và vô cơ tự chọn khác, hãy thực hiện quá trình điều chế các chất sau đây:

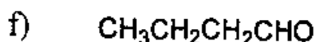
a) 

b) 

c) 

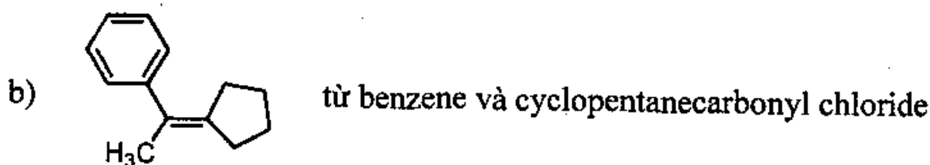
d) 

e) 

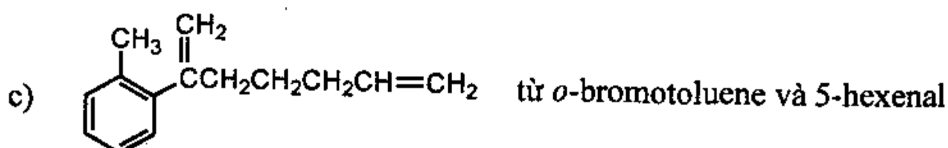
f) 

7.12. Sử dụng nguồn nguyên liệu đã cho cùng với các tác nhân hữu cơ và vô cơ tự chọn khác, thực hiện các quá trình tổng hợp hữu cơ sau đây:

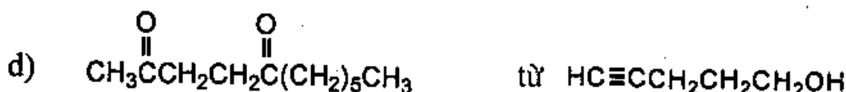
a) 1,1,5-trimethylcyclononane từ 5,5-dimethylcyclononane

b) 

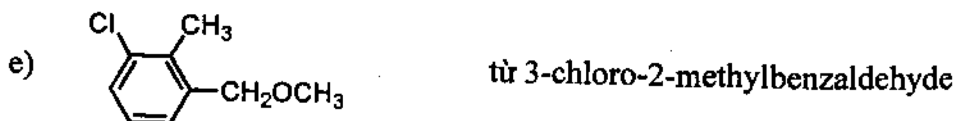
từ benzene và cyclopentanecarbonyl chloride

c) 

từ *o*-bromotoluene và 5-hexenal

d) 

từ $HC\equiv CCH_2CH_2CH_2OH$

e) 

từ 3-chloro-2-methylbenzaldehyde

7.13. Hoàn thành các phương trình phản ứng sử dụng trong quá trình điều chế những hợp chất sau đây từ benzene và hợp chất alcohol chứa bốn hay ít hơn bốn nguyên tử carbon, sử dụng thêm những tác nhân hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

a) 2,3-dimethyl-2-butanol

b) 2-phenyl-2-propanol

c) 2-methyl-1-butene

d) 3-hexanol

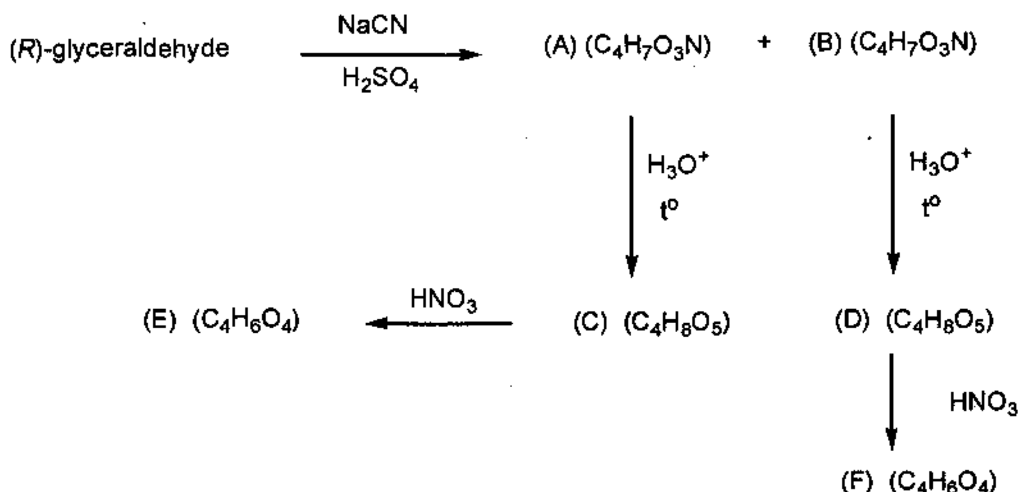
e) 2-bromo-2-methylhexane

f) (1-bromobutyl)benzene

g) 1-*p*-bromophenyl-1-phenyl-1-propanol

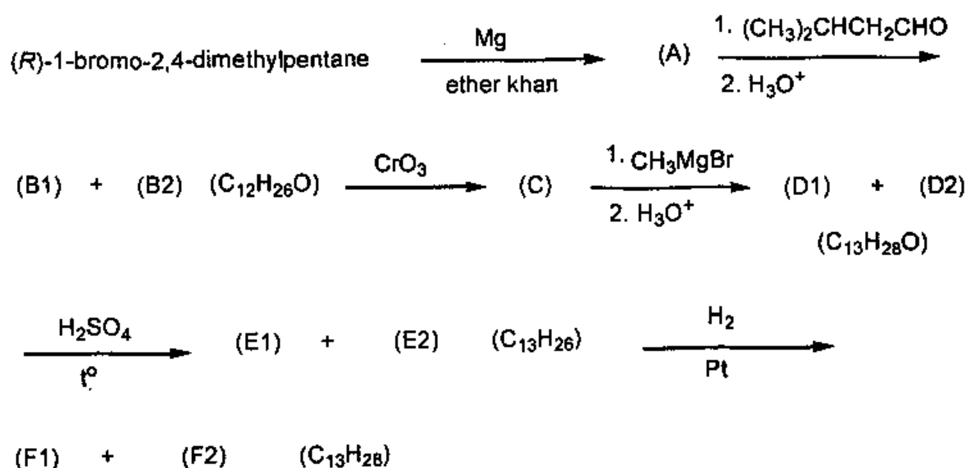
h) 3-nitro-4'-methylbenzophenone

7.14. Hoàn thành các phản ứng sau đây, xác định tất cả các đồng phân lập thể hình thành trong từng phản ứng:



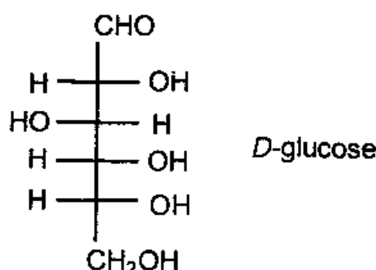
Trong đó, (E) có hoạt tính quang học, và (F) không có hoạt tính quang học.

7.15. Hoàn thành các phản ứng sau đây, xác định tất cả các đồng phân lập thể hình thành trong từng phản ứng:

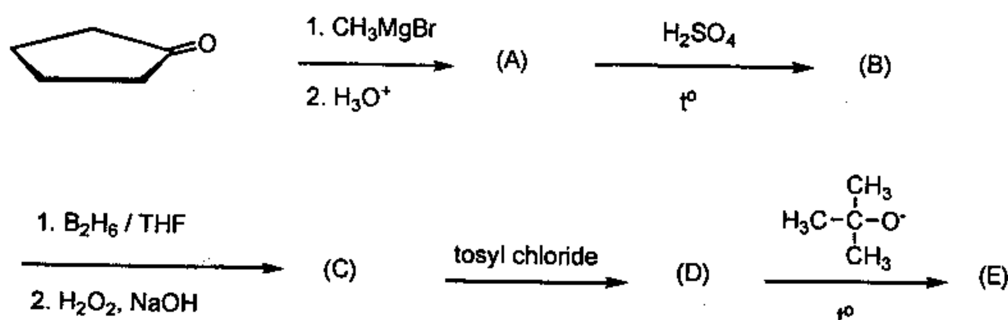


Trong đó, (F1) có hoạt tính quang học, và (F2) không có hoạt tính quang học.

7.16. Trong dung dịch với dung môi là nước, đồng phân *D*-glucose chuyển hóa thành hai đồng phân dạng vòng. Xác định cấu trúc của hai đồng phân này? Trong hai đồng phân nói trên, đồng phân nào bền hơn?

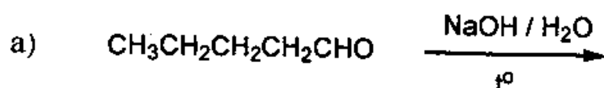


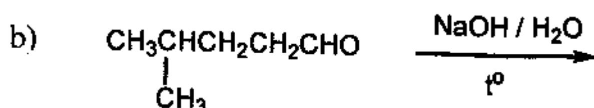
7.17. Hoàn thành chuỗi phản ứng sau đây, xác định các đồng phân lập thể có thể hình thành trong phản ứng:

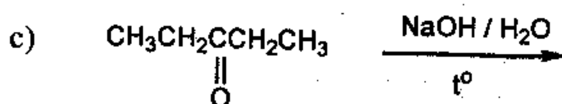


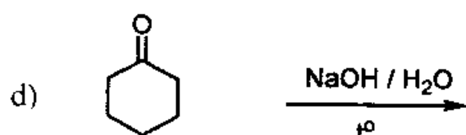
Trong giai đoạn (C) chuyển hóa thành (D), nếu không sử dụng tosyl chloride mà thay thế bằng các tác nhân như HX hay PX_3, sản phẩm của quá trình có gì khác biệt?

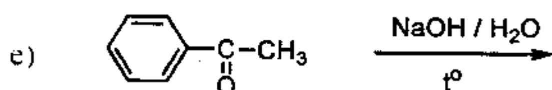
7.18. Hoàn thành các phản ứng ngưng tụ aldol sau đây:

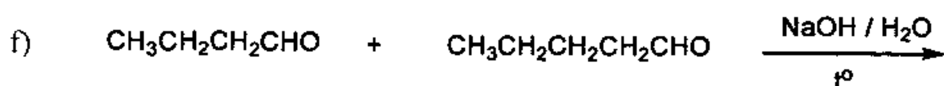
a) 

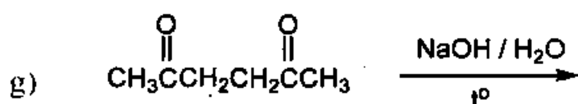
b) 

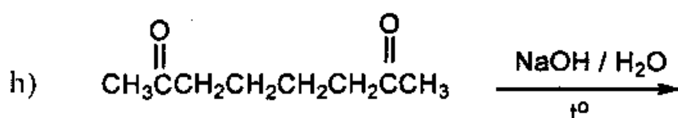
c) 

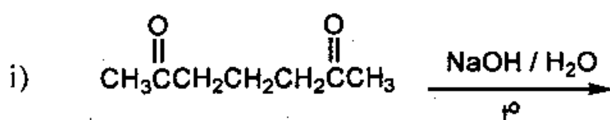

d)
O
NaOH / H2O
t°

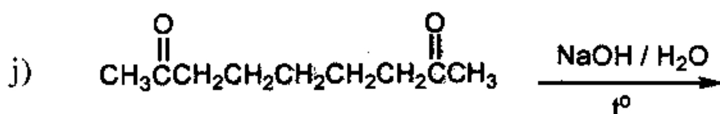

e)
C–CH3
O
NaOH / H2O
t°

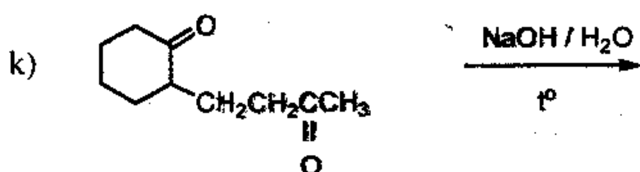

f)
CH3CH2CH2CHO
+
CH3CH2CH2CH2CHO
NaOH / H2O
t°

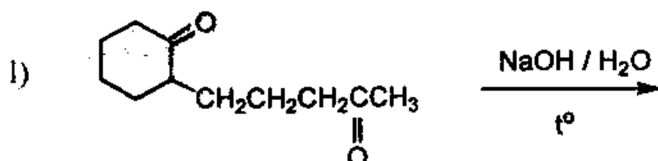

g)
O O
CH3CCH2CH2CCH3
NaOH / H2O
t°


h)
O O
CH3CCH2CH2CH2CH2CCH3
NaOH / H2O
t°

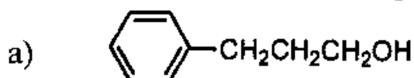

i)
O O
CH3CCH2CH2CH2CCH3
NaOH / H2O
t°

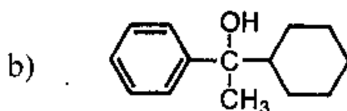

j)
O O
CH3CCH2CH2CH2CH2CH2CCH3
NaOH / H2O
t°

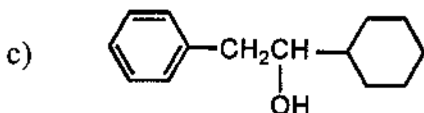

k)
O
CH2CH2CCH3
O
NaOH / H2O
t°


l)
O
CH2CH2CH2CCH3
O
NaOH / H2O
t°

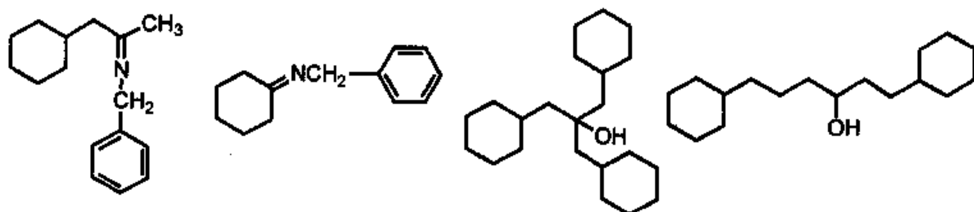
7.19. Chỉ sử dụng phương pháp tổng hợp hữu cơ dựa trên phản ứng giữa hợp chất cơ magnesium và hợp chất aldehyde hoặc ketone, trình bày các phương pháp có thể sử dụng để điều chế các hợp chất alcohol sau đây từ các hydrocarbon tương ứng:

a) 

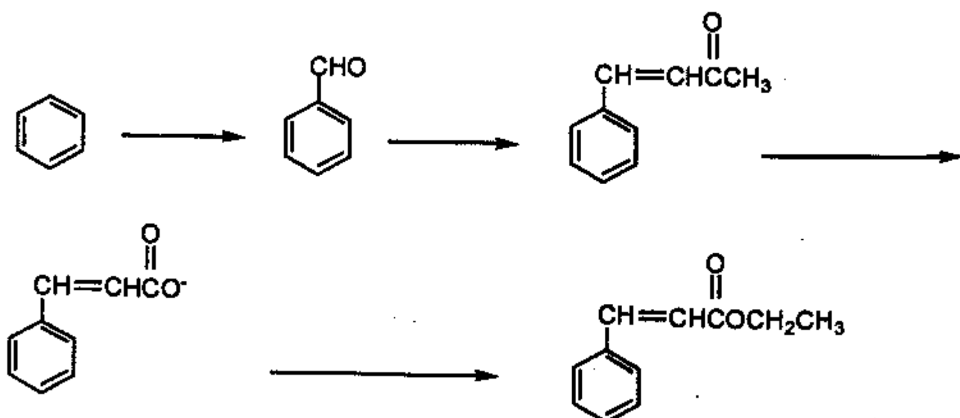
b) 

c) 

7.20. Chỉ được sử dụng cyclohexane, Br_2, $(CH_3CH_2)_3CONa$, peroxide, CH_3OH, CH_3CH_2OH, HBr, Mg, ether khan, CuI, H_2SO_4, Li, $LiAlH_4$, PCC, H_2CrO_4, O_3, Zn, H_2O, $C_6H_5CH_2NH_2$, ethylene oxide, và CO_2, hãy điều chế các chất sau đây:



7.21. Các tác nhân nào nên được sử dụng để thực hiện các chuyển hóa sau đây?



7.22. Hoàn thành các phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

a) (2-chlorophenyl)–$\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$ $\xrightarrow[CH_2Cl_2]{Cl_2}$

b) $\xrightarrow[C_2H_5OC_2H_5]{Br_2}$

c) $\xrightarrow[\text{NaOH / ethanol, } t^o]{Cl-C_6H_4-CHO}$

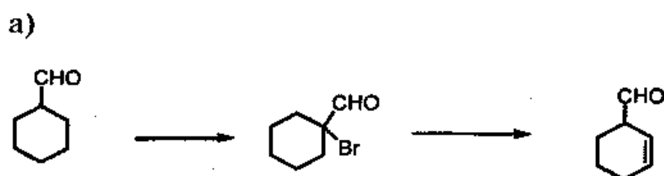
d) $\xrightarrow[\text{NaOH / } H_2O\text{, } t^o]{C_6H_5-CHO}$

e) O=C, CH₂, C=O, C=C $\xrightarrow[\text{NaOH / ethanol, } t^o]{}$

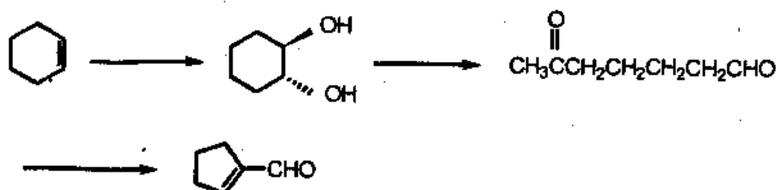
f) $\xrightarrow[KOH]{CH_2=CHCH_2Br}$

7.23. Xác định các tác nhân thích hợp sử dụng cho các quá trình chuyển hóa sau đây?

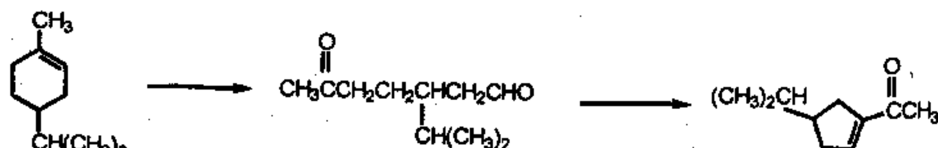
a)



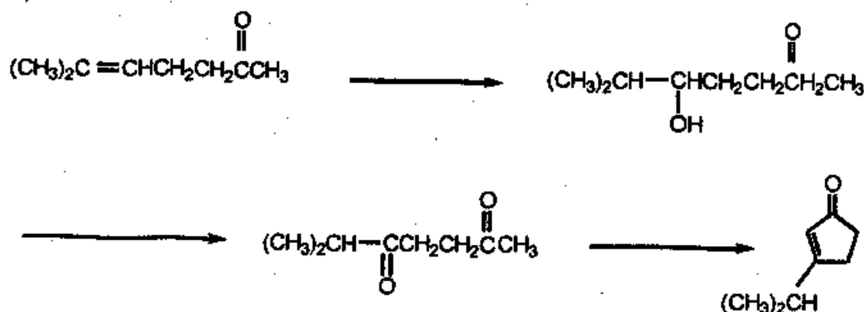
b)



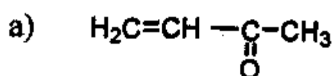
c)

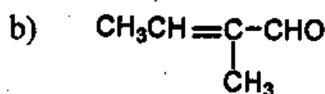


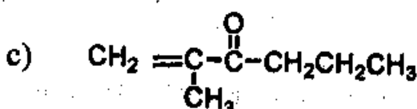
d)

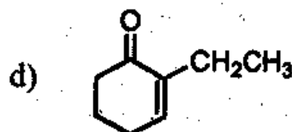


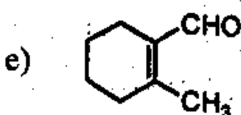
7.24. Một sinh viên đang cố gắng tổng hợp các chất sau đây theo phương pháp sử dụng phản ứng ngưng tụ aldol giữa hai hợp chất aldehyde hay ketone khác nhau. Hãy chỉ ra những hợp chất được tổng hợp thành công theo phương pháp này?

a) 

b) 

c) 

d) 

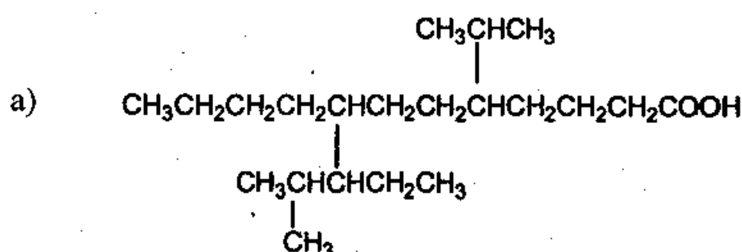
e) 

Chương 8

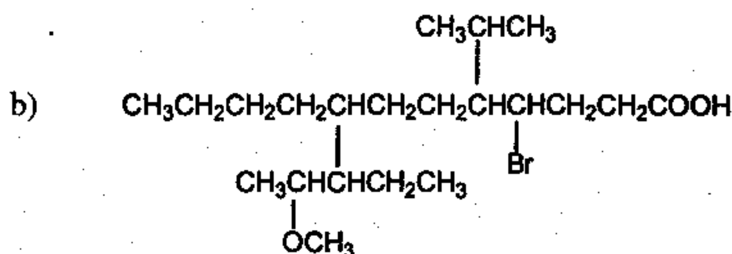
CÁC HỢP CHẤT CARBOXYLIC ACID

8.1. Gọi tên các hợp chất carboxylic acid sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

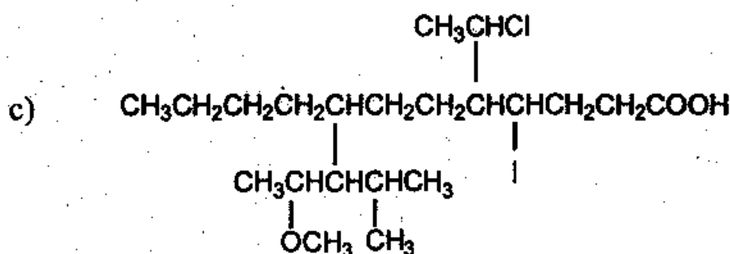
a)



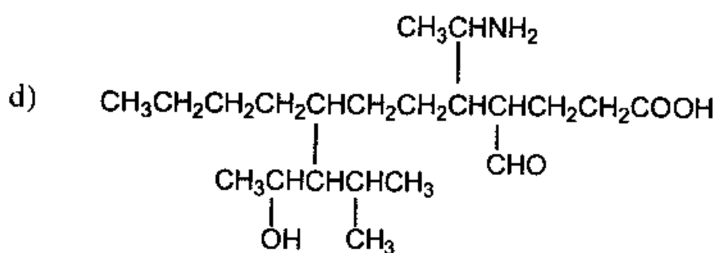
b)



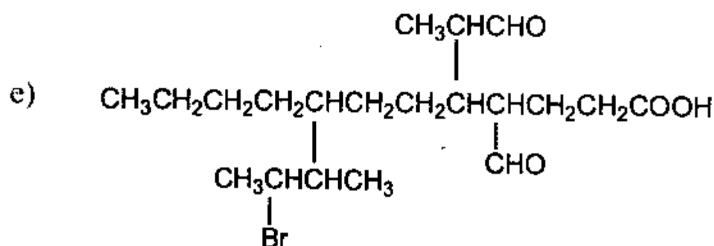
c)



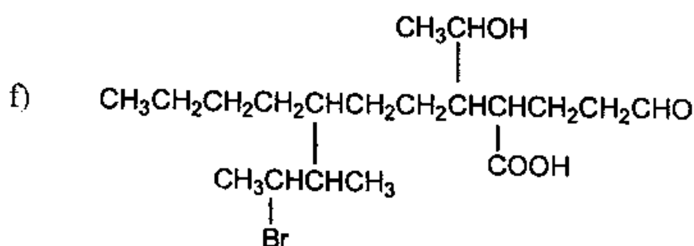
d)


CH3CHNH2
CH3CH2CH2CH2CHCH2CH2CHCHCH2CH2COOH
CHO
CH3CHCHCHCH3
OH
CH3

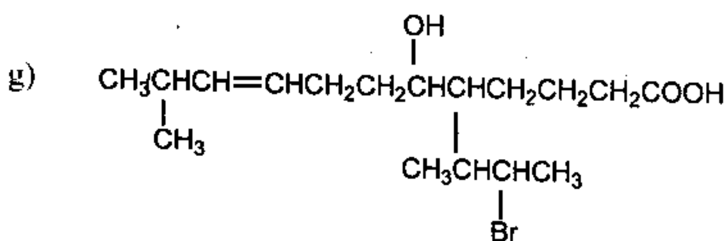
e)


CH3CHCHO
CH3CH2CH2CH2CHCH2CH2CHCHCH2CH2COOH
CHO
CH3CHCHCH3
Br

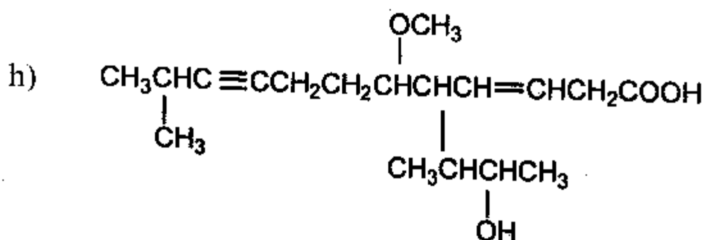
f)


CH3CHOH
CH3CH2CH2CH2CHCH2CH2CHCHCH2CH2CHO
COOH
CH3CHCHCH3
Br

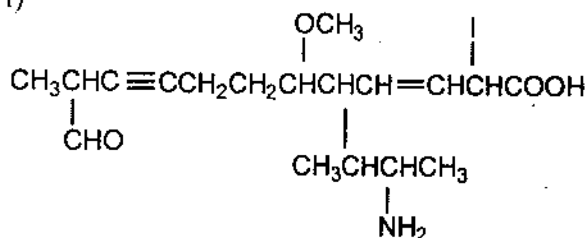
g)


OH
CH3CHCH=CHCH2CH2CHCHCH2CH2CH2COOH
CH3
CH3CHCHCH3
Br

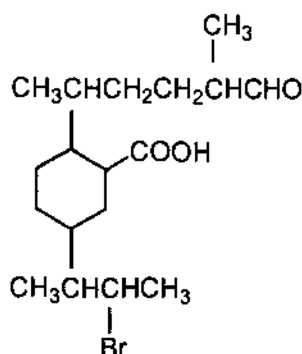
h)


OCH3
CH3CHC≡CCH2CH2CHCHCH=CHCH2COOH
CH3
CH3CHCHCH3
OH

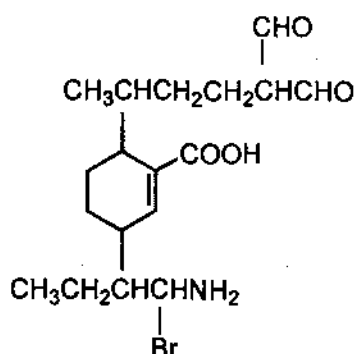
i)



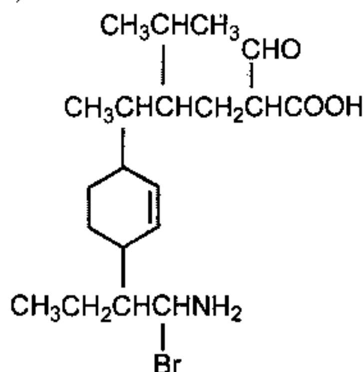
j)



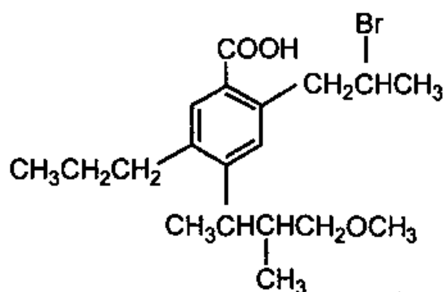
k)



l)



m)



8.2. Xác định công thức cấu tạo của các hợp chất carboxylic acid có tên sau đây, để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần viết đầy đủ:

a) 5,11-diisopropyl-8-(3-methylpentan-2-yl)tetradecanoic acid

b) (*E*)-5-(1-chloroethyl)-11-isopropyl-8-(3-methoxypentan-2-yl)-3-tetradecenoic acid

c) (*3E,9E*)-8-(3-aminobutan-2-yl)-5-(1-chloroethyl)-11-(1-hydroxyethyl)-3,9-tetradecadienoic acid

d) (*E*)-8-(3-bromo-4-oxobutan-2-yl)-11-(1-oxopropan-2-yl)-3,13-tetradecadienoic acid

e) 5-bromo-4-(3-methoxybutan-2-yl)-6-methyl-8-dodecynoic acid

f) 5-bromo-6-(3-hydroxycyclohexyl)-4-(2-methoxypropyl)-11-dodecynoic acid

g) 3-(4,4-dibromo-2-formylbutyl)-4-isopropyl-6-methoxy-2-cyclohexenecarboxylic acid

h) 2-(4-methyl-3-(3-methylbut-2-en-2-yl)-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohexyl)propanoic acid

i) 3-bromo-4-(3-bromobutan-2-yl)-6-(1-methoxyethyl)-2-methylbenzoic acid

k) (*E*)-3-bromo-4-(4-bromo-3,6,7-trimethyloct-2-en-2-yl)-2,6-diethylbenzoic acid

8.3. Viết phương trình phản ứng của pentanoic acid với các tác nhân sau đây:

a) sodium hydroxide

b) sodium bicarbonate

c) thionyl chloride

d) phosphorous tribromide

e) benzyl alcohol, có mặt xúc tác sulfuric acid

f) chlorine, có mặt xúc tác phosphorous tribromide

g) bromine, có mặt xúc tác phosphorous trichloride

h) sản phẩm của câu c) xử lý với sodium iodide trong acetone

i) sản phẩm của câu g) xử lý với dung dịch ammonia trong nước

k) phenylmagnesium bromide

8.4. Trình bày các phương trình phản ứng chuyển hóa butanoic acid thành các chất sau đây:

a) 1-butanol

b) butanal

c) 1-chlorobutane

d) butanoyl chloride

e) phenyl propyl ketone

f) 4-octanone

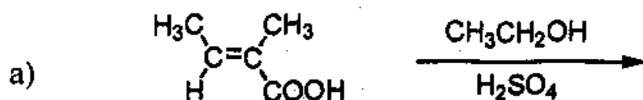
g) 2-bromobutanoic acid

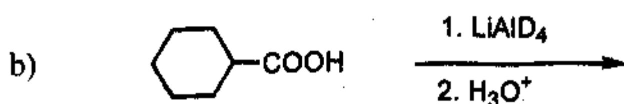
h) 2-butenoic acid

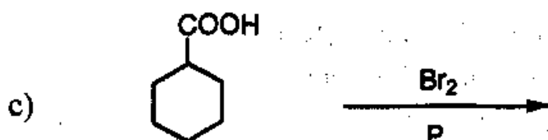
8.5. Hoàn thành các phản ứng sau đây:

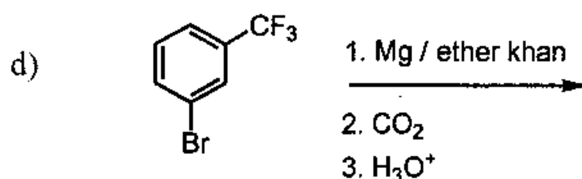
a) cinnamic acid + $KMnO_4$ / OH^- / t^o
b) 4-methylbenzoic acid + HNO_3 + H_2SO_4
c) succinic acid + $LiAlH_4$, sau đó xử lý với H_3O^+
d) benzoic acid + benzyl alcohol, có mặt xúc tác H_2SO_4
e) sản phẩm câu d) + HNO_3 + H_2SO_4
f) *n*-butyric acid + Br_2, có mặt xúc tác P
g) cyclohexylmagnesium chloride + CO_2, sau đó xử lý với H_3O^+
h) sản phẩm câu g) + C_2H_5OH, có mặt xúc tác H_2SO_4
i) sản phẩm câu g) + $SOCl_2$, ở nhiệt độ cao
j) 1-methoxy-4-methylbenzene + $KMnO_4$ / OH^- / t^o
k) mesitylene + $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 / t^o
l) isobutyric acid + isobutyl alcohol, có mặt xúc tác H_2SO_4
m) salicylic acid + Br_2, xúc tác bột Fe
n) *p*-nitrobenzyl bromide + sodium acetate
o) linolenic acid + H_2 dư, có mặt xúc tác Ni
p) oleic acid + $KMnO_4$ / t^o
q) linoleic acid + ozone, sau đó xử lý với Zn trong nước
r) benzoic acid + H_2, có mặt xúc tác Ni ở nhiệt độ cao và áp suất cao
s) benzoic acid + 1,2-ethanediol (2 : 1), có mặt xúc tác H_2SO_4
t) phthalic acid + ethanol (1:2), có mặt xúc tác H_2SO_4

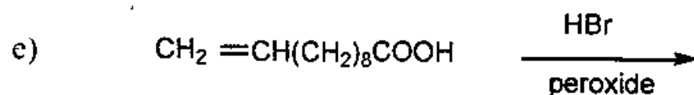
8.6. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây:

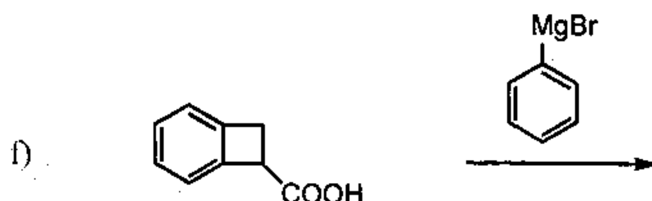
a) 

b) 

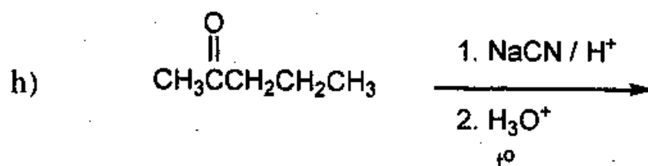
c) 

d) 

e) 

f) 

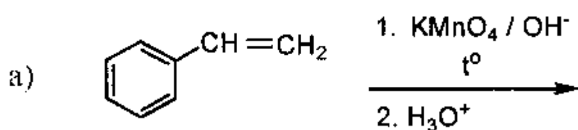
g) 

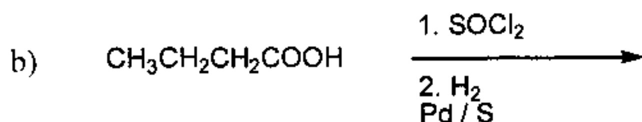
h) 

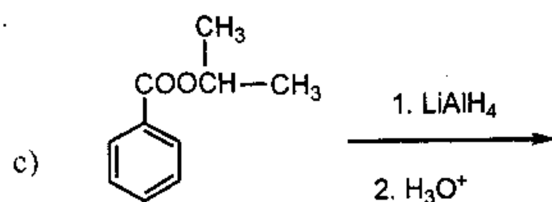
8.7. Trình bày các phương trình phản ứng thực hiện các quá trình tổng hợp sau đây:

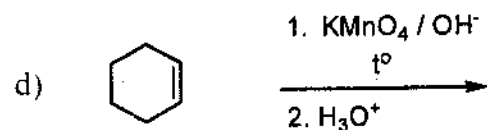
a) 2-methylpropanoic acid từ *tert*-butyl alcohol
b) 3-methylbutanoic acid từ *tert*-butyl alcohol
c) 3,3-dimethylbutanoic acid từ *tert*-butyl alcohol
d) dimethyl heptanedioate từ glutaric acid
e) 3-phenyl-1-butanol từ cumene
f) 1-bromocyclopentanecarboxylic acid từ cycloentane
g) *trans*-2-chlorocyclohexanecarboxylic acid từ (*E*)-3-chloropropenoic acid
h) methyl 2,4-dimethylbenzoate từ *m*-xylene
i) 4-chloro-3-nitrobenzoic acid từ benzene
j) (Z)-2-butenoic acid từ acetylene

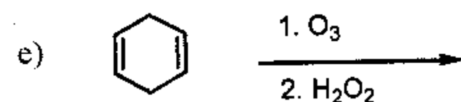
8.8. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây:

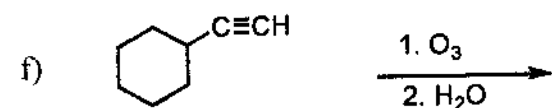
a) 

b) 

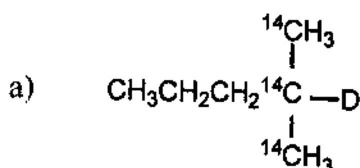
c) 

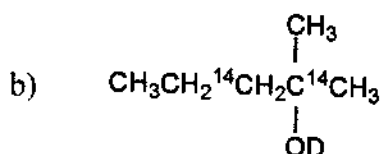
d) 

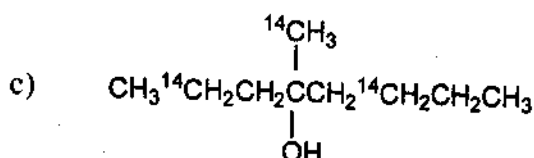
e) 

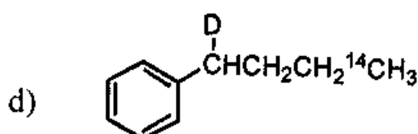
f) 

8.9. Sử dụng $Ba^{14}CO_3$ hoặc $^{14}CH_3OH$ làm nguồn cung cấp ^{14}C, và D_2O làm nguồn cung cấp D, hãy viết các phương trình phản ứng tổng hợp các chất sau đây, sử dụng thêm các hóa chất tự chọn khác:

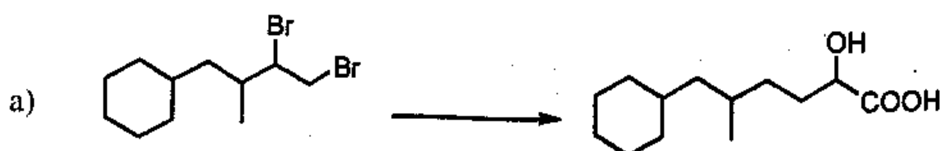
a) 

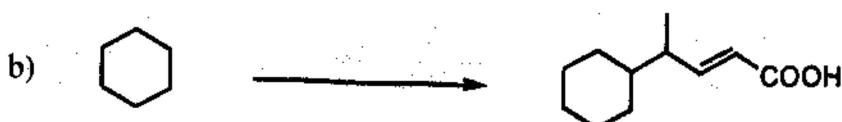
b) 

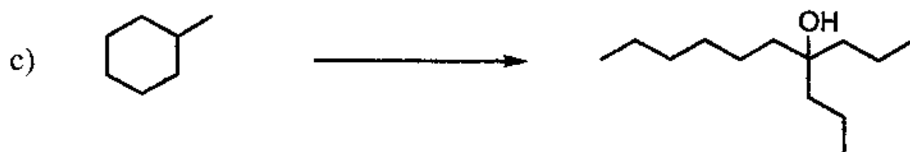
c) 

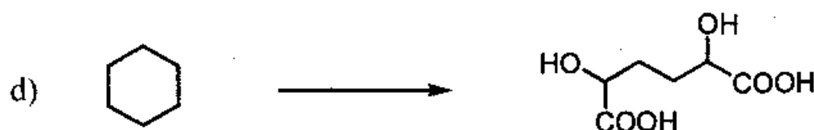
d) 

8.10. Viết các phương trình phản ứng hoàn thành các quy trình tổng hợp sau đây từ nguyên liệu đã cho, sử dụng thêm các tác chất hữu cơ chứa không quá bốn nguyên tử carbon và tác chất vô cơ tự chọn khác:

a) 

b) 

c) 

d) 

8.11. Hoàn thành các phản ứng sau đây, xác định các đồng phân lập thể có thể hình thành trong từng phản ứng:

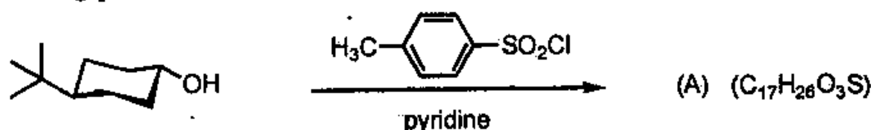
a) hỗn hợp *racemic* của β-bromobutyric acid + Br_2 (1:1), có mặt P

b) hỗn hợp maleic acid và fumaric acid (1:1) + OsO_4, sau đó xử lý với H_2O_2

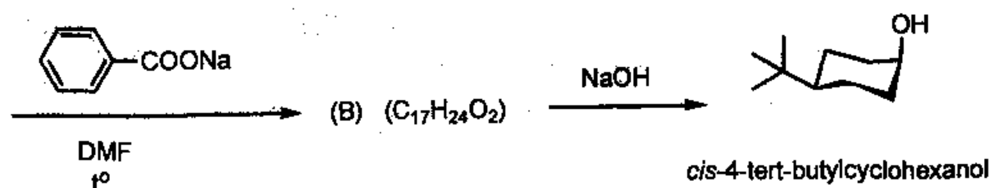
8.12. a) Trong các đồng phân của 4-hydroxycyclohexanecarboxylic acid, đồng phân *cis* hay *trans* có khả năng tham gia phản ứng ester hóa nội phân tử hình thành vòng lactone? Cấu dạng của vòng cyclohexane trong nguyên liệu ban đầu và trong sản phẩm là gì?

b) Với câu hỏi tương tự, hãy giải thích sự hình thành vòng lactone đối với trường hợp nguyên liệu ban đầu là 3-hydroxycyclohexanecarboxylic acid?

8.13. Quá trình điều chế *cis*-4-tert-butylcyclohexanol từ đồng phân *trans* của nó được thực hiện bởi quy trình gồm các phản ứng sau đây, hãy hoàn thành các phản ứng, bao gồm các đồng phân lập thể hình thành trong từng phản ứng:



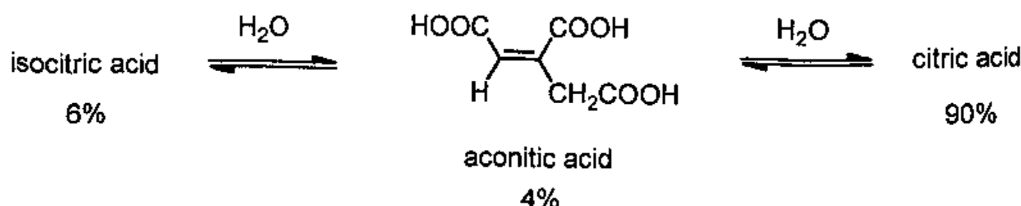
trans-4-tert-butylcyclohexanol



cis-4-tert-butylcyclohexanol

8.14. Xử lý 2,4-pentanedione với KCN và acetic acid, sau đó là giai đoạn thủy phân có mặt xúc tác acid, sẽ thu được hai phân đoạn sản phẩm, (A) và (B). Cả (A) và (B) là dicarboxylic acid có cùng công thức phân tử là $C_7H_{10}O_5$. Khi được đun nóng, (B) sẽ hình thành sản phẩm lactonic acid có công thức phân tử là $C_7H_{10}O_5$, và tiếp tục đun nóng sẽ hình thành sản phẩm dilactone có công thức phân tử là $C_7H_8O_4$, nhờ vào các phản ứng ester hóa nội phân tử. Hãy xác định cấu trúc của các hợp chất (A) và (B), tính cả các đồng phân lập thể nếu có?

8.15. Khi có mặt enzyme *aconitase*, liên kết đôi C=C trong aconitic acid tham gia phản ứng với nước, hình thành hai sản phẩm khác nhau là citric acid và isocitric acid. Các phản ứng này thuận nghịch, hỗn hợp ở trạng thái cân bằng gồm có 4% aconitic acid, 90% citric acid và 6% isocitric acid:



a) sản phẩm citric acid không làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực. Hãy xác định cấu trúc của citric acid?

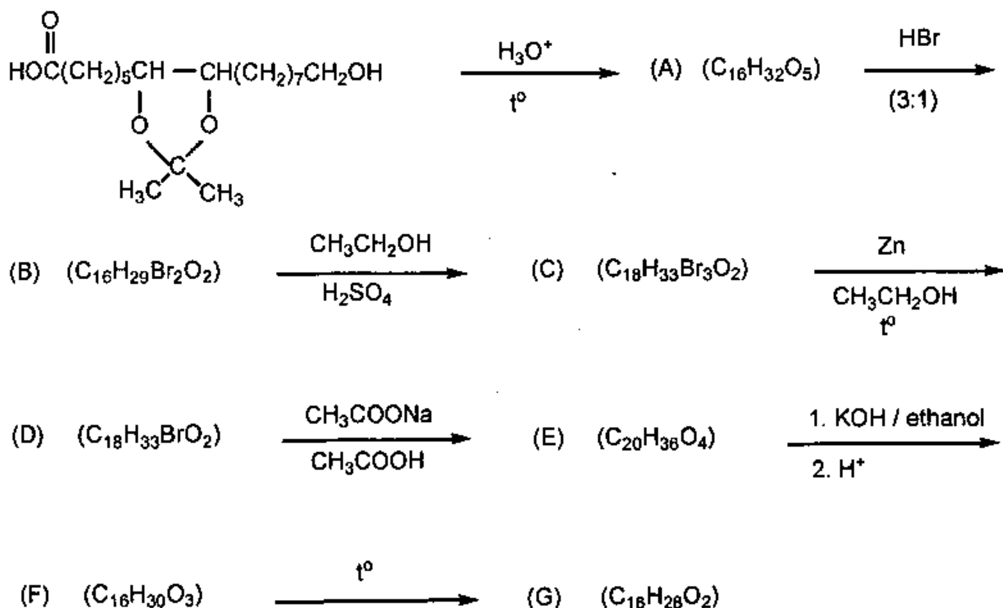
b) sản phẩm isocitric acid gồm các đồng phân quang học khác nhau. Xác định tất cả các đồng phân quang học có thể có?

8.16. Giải thích các hiện tượng sau đây:

a) ascobic acid, mặc dù không có nhóm –COOH như những hợp chất carboxylic acid thông thường, vẫn có tính acid đủ mạnh để làm giải phóng CO_2 từ dung dịch $NaHCO_3$?

b) khi đun nóng 3-bromocyclobutane-1,1-dicarboxylic acid, thu được hai đồng phân quang học khác nhau?

8.17. Hoàn thành chuỗi phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể hình thành trong từng phản ứng:



8.18. Thực hiện các quá trình điều chế sau đây, chỉ được sử dụng các hóa chất đã cho:

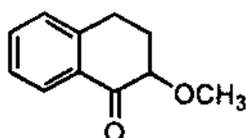
a) ethyl propanoate từ acetylene, H_2, HBr, KCN, H_2O, H_2SO_4, NaOH, xúc tác Lindlar Pd

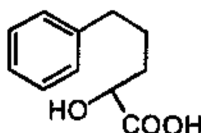
b) O, COOH — từ cyclopentane, Br_2, NaOH, H_2O, H_2CrO_4, HBr, KCN

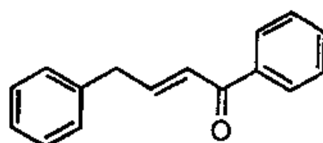
c) $HOOCH_2C$, $CH_2CH_2CH_2CH_3$ — từ benzene, butyryl chloride, $AlCl_3$, Cl_2, HCl, Zn, Hg, Mg, ether khan, ethylene oxide, H_2O, $KMnO_4$

d) O, CCH_3, CH_2OH — từ benzene, acetyl chloride, $AlCl_3$, Br_2, $FeBr_3$, HCl, ethylene glycol, Mg, ether khan, HCHO, H_2O

8.19. Chỉ được sử dụng benzene, succinic anhydride, $AlCl_3$, Zn, Hg, HCl, $SOCl_2$, Br_2, CH_3ONa, $LiAlH_4$, H_2O, PCC, CH_2Cl_2, KCN, H_2SO_4, hãy điều chế các chất sau đây:







8.20. Hoàn thành chuỗi phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể hình thành trong các phản ứng:

Toluene ($C_6H_5CH_3$) $\xrightarrow[h\nu]{Br_2}$ (A) $\xrightarrow[H_2O]{NaOH}$ (B) $\xrightarrow[CH_2Cl_2]{PCC}$ (C)

$\xrightarrow[NaOH / H_2O,\ t^o]{\text{cyclohexanone}}$ (D) $\xrightarrow[OH^-,\ t^o]{}$ (E) $\xrightarrow[AlCl_3]{\text{cyclohexyl-COCl}}$ (F)

$\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4}$ (G) $\xrightarrow{SOCl_2}$ (H) $\xrightarrow{NaCN}$ (I)

$\xrightarrow{H_3O^+}$ (K) $\xrightarrow{SOCl_2}$ (L) $\xrightarrow[2.H_3O^+]{1.NaBH_4}$ (M)

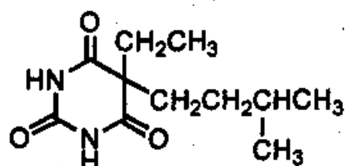
$\xrightarrow[H_2SO_4]{NaCN}$ (N) $\xrightarrow{H_3O^+}$ (O) $\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4}$ (P)

8.21. Viết các phương trình phản ứng điều chế các hợp chất sau đây từ cyclohexanone:

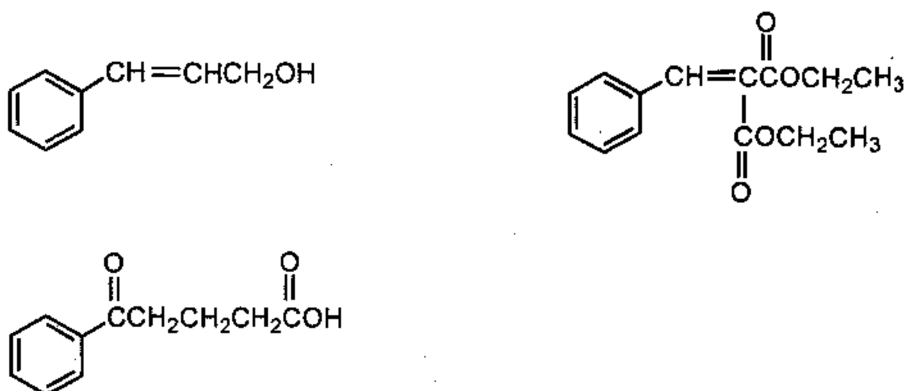
8.22. a) Carboxylic acid nào được hình thành trong quá trình tổng hợp theo phương pháp diethyl malonate ester bằng cách xử lý 1 mol malonate ester, 1 mol 1,5-dibromopentane với 2 mol CH_3CH_2ONa?

b) Với câu hỏi tương tự như trên, trong đó sử dụng 2 mol diethyl malonate ester, 1 mol 1,5-dibromopentane và 2 mol CH_3CH_2ONa cho quá trình tổng hợp carboxylic acid?

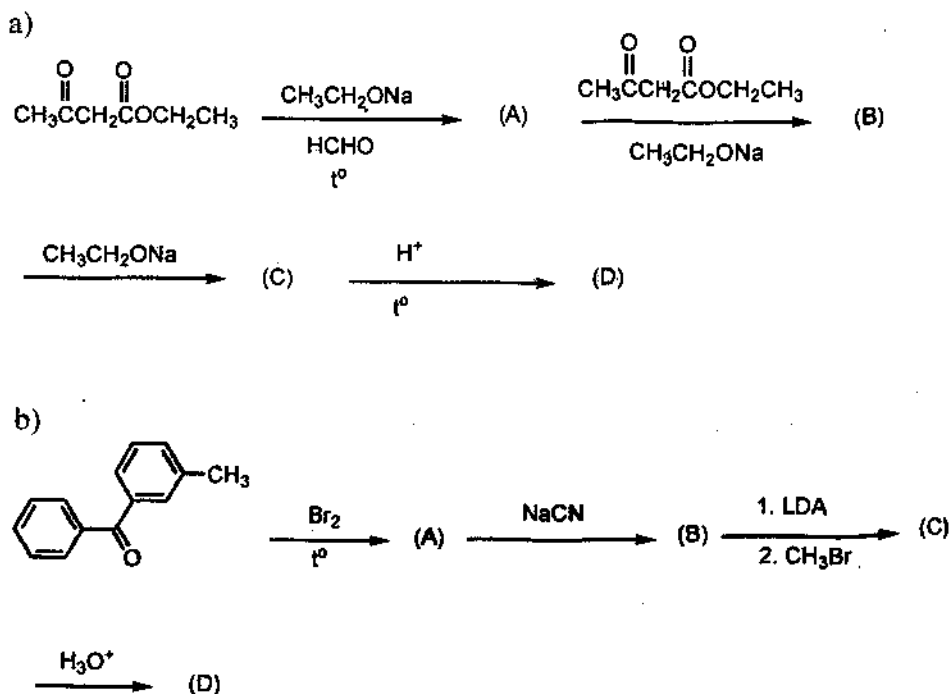
8.23. Đề xuất quy trình tổng hợp hoạt chất amobarbital của thuốc giảm đau sau đây bằng phương pháp sử dụng diethyl malonate và urea?



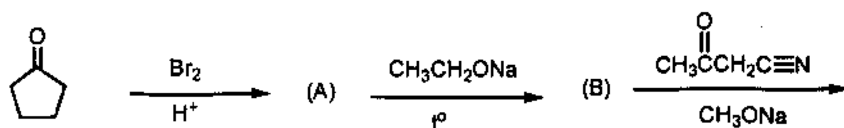
8.24. Chỉ sử dụng toluene, NBS, NaOH, H_2O, PCC, acetic anhydride, diethyl malonate, CH_3CH_2ONa, HBr, Mg, ether khan, Br_2, H_2CrO_4, $LiAlH_4$ cùng các dung môi tự chọn, hãy điều chế các chất sau đây:

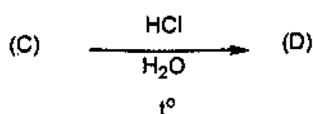


8.25. Hoàn thành các chuỗi phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể có thể hình thành trong từng phản ứng:

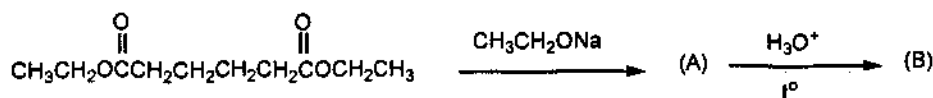


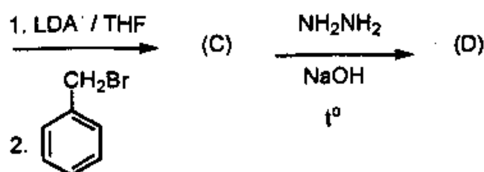
c)


O
Br_2
H^+
(A)
CH_3CH_2ONa
t°
(B)
$CH_3CCH_2C\equiv N$
CH_3ONa

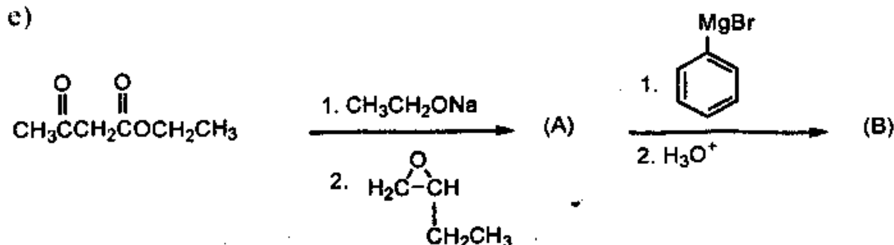

(C)
HCl
H_2O
t°
(D)

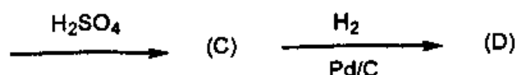
d)


$CH_3CH_2OCCH_2CH_2CH_2CH_2COCH_2CH_3$
CH_3CH_2ONa
(A)
H_3O^+
t°
(B)

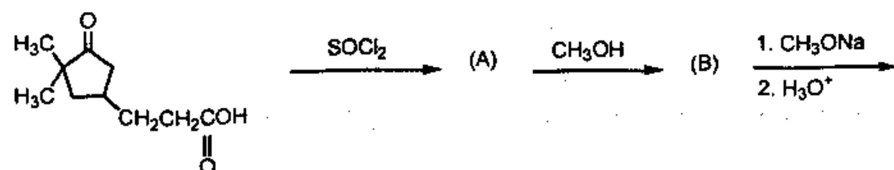

1. LDA / THF
CH_2Br
2.
(C)
NH_2NH_2
NaOH
t°
(D)

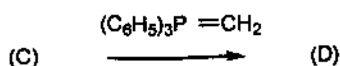
e)


$CH_3CCH_2COCH_2CH_3$
1. CH_3CH_2ONa
2. H_2C-CH
CH_2CH_3
(A)
MgBr
1.
2. H_3O^+
(B)


H_2SO_4
(C)
H_2
Pd/C
(D)

f)


H_3C
H_3C
CH_2CH_2COH
$SOCl_2$
(A)
CH_3OH
(B)
1. CH_3ONa
2. H_3O^+

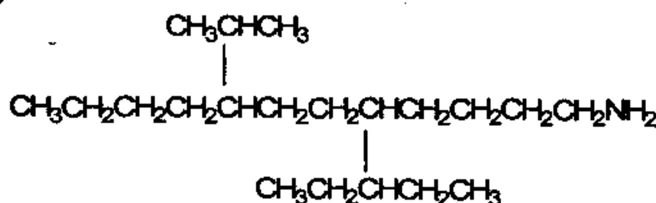

(C)
$(C_6H_5)_3P=CH_2$
(D)

Chương 9

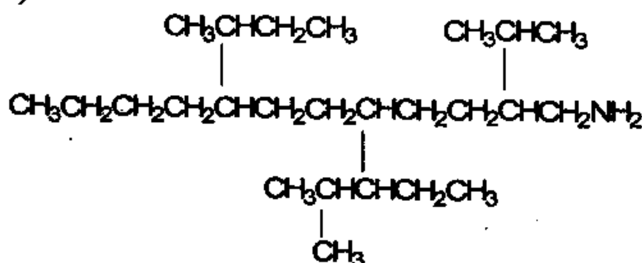
CÁC HỢP CHẤT AMINE – DIAZONIUM

9.1. Gọi tên các hợp chất amine sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

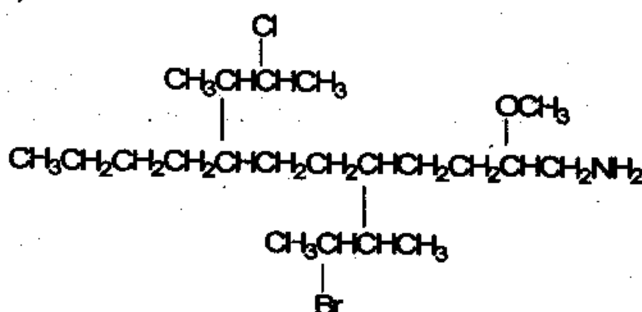
a)



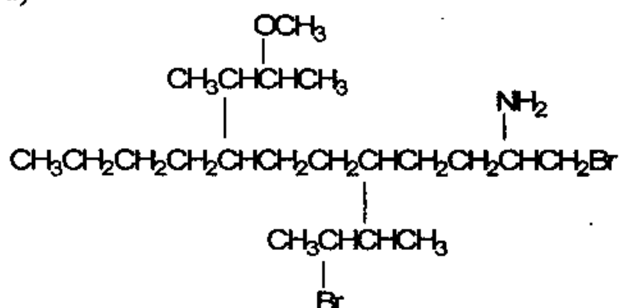
b)



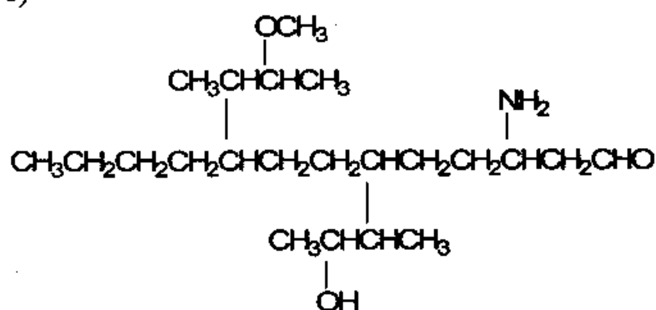
c)



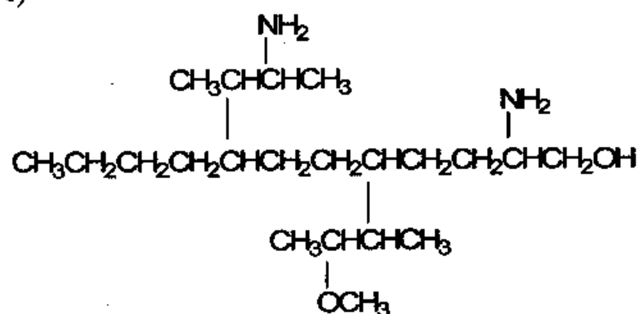
d)



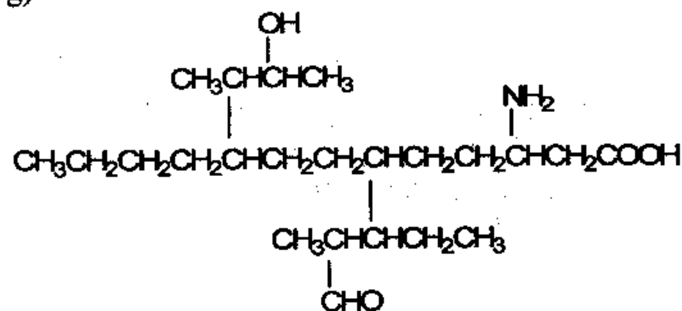
e)



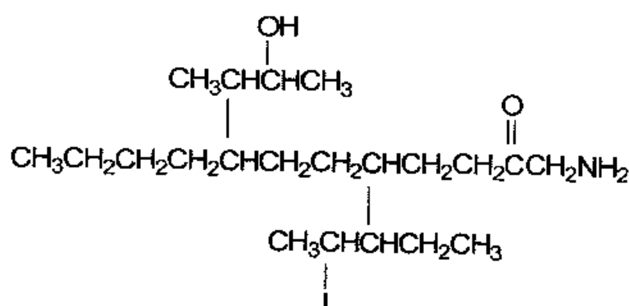
f)



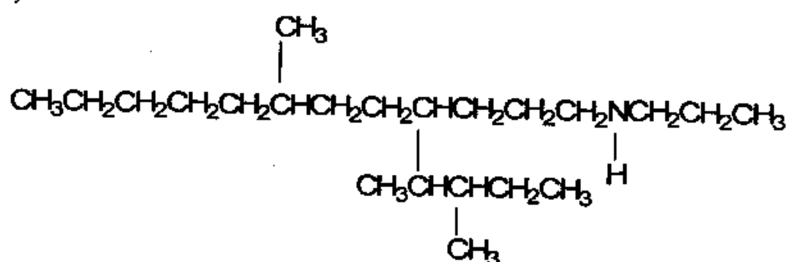
g)



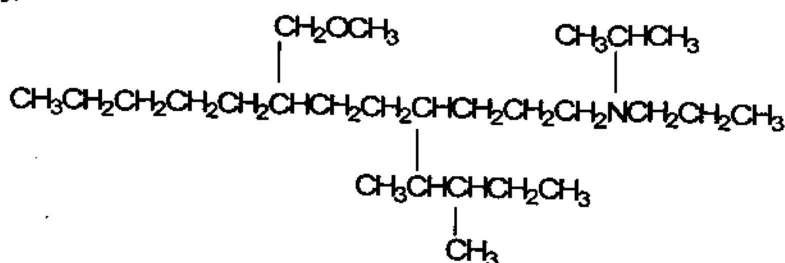
h)


OH
CH3CHCHCH3
O
CH3CH2CH2CH2CHCH2CH2CHCH2CH2CCH2NH2
CH3CHCHCH2CH3
I

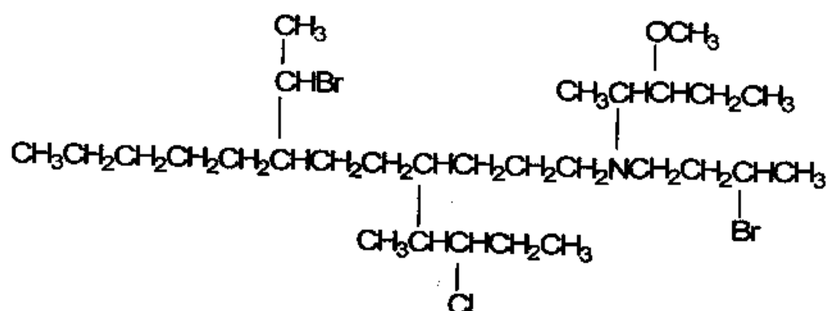
i)


CH3
CH3CH2CH2CH2CH2CHCH2CH2CHCH2CH2CH2NCH2CH2CH3
CH3CHCHCH2CH3
H
CH3

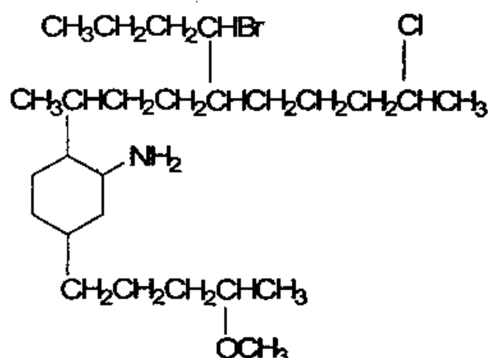
j)


CH2OCH3
CH3CHCH3
CH3CH2CH2CH2CH2CHCH2CH2CHCH2CH2CH2NCH2CH2CH3
CH3CHCHCH2CH3
CH3

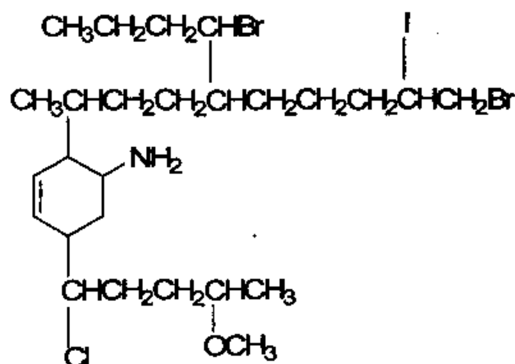
k)


CH3
CHBr
OCH3
CH3CHCHCH2CH3
CH3CH2CH2CH2CH2CHCH2CH2CHCH2CH2CH2NCH2CH2CHCH3
Br
CH3CHCHCH2CH3
Cl

l)



m)



9.2. Xác định công thức cấu tạo của các hợp chất amine có tên sau đây, để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần viết đầy đủ:

a) 8-*tert*-butyl-5-(2-methylpentan-3-yl)-1-tridecanamine

b) 5-(4-bromo-2-methylhexan-3-yl)-8-(3-methylpentan-3-yl)-1-tetradecanamine

c) (*E*)-5-(3-bromo-5-ethylheptan-4-yl)-8-(3-methoxypentan-3-yl)-10-tetradecen-1-amine

d) 5-(3-bromo-5-ethylheptan-4-yl)-8-(3-chloropentan-3-yl)-10-tetradecyn-4-amine

e) 4-amino-5-(3-bromo-5-ethylheptan-4-yl)-8-(3-hydroxypentan-3-yl)tetradecanal

f) 11-amino-7-(3-aminohexan-3-yl)-10-(2-bromo-4-ethyl-1-hydroxyhexan-3-yl)-6-pentadecanone

g) 5-amino-9-(3-aminohexan-3-yl)-6-(2-chloro-4-ethyl-1-methoxyhexan-3-yl)-10-oxopentadecanoic acid

h) 5-(4-bromo-1-chlorobutyl)-2-(10-bromo-5-(1-bromobutyl)-9-methoxydecan-2-yl)-6-methylcyclohex-3-ynamine

i) *N*-butyl-3-chloro-4-ethyl-8-(3-(iodomethyl)hexan-3-yl)-5-tetradecanamine

j) *N*-benzyl-*N*-butyl-3-chloro-4-ethyl-8-(3-ethyl-4-methylpent-3-en-2-yl)-5-tetradecanamine

k) 5-(3-(2-amino-3-bromo-4-(4-bromo-1-chlorobutyl)cyclohexyl)butyl)-6-methoxynonanal

l) 2-bromo-3-(4-bromo-1-chlorobutyl)-6-(5-(3-bromopropyl)-6-methoxy-8-methylnonan-2-yl)cyclohexanamine

m) 2-bromo-3-(4-bromo-1-chlorobutyl)-6-(9-bromo-6-(3-bromopropyl)-7-iododec-1-en-3-yl)-*N*-propylcyclohexanamine

9.3. Xác định sản phẩm chính từ phương trình phản ứng giữa benzyl amine với các tác nhân sau đây:

a) hydrogen bromide

b) sulfuric acid

c) acetic acid ở nhiệt độ thường

d) acetyl chloride

e) acetic anhydride

f) acetone

g) acetone, sau đó với hydrogen có mặt xúc tác nickel

h) ethylene oxide

i) 1,2-epoxypropane

j) một lượng dư methyl iodide

k) sodium nitrite và dung dịch hydrochloric acid loãng

9.4. Xác định sản phẩm chính từ phương trình phản ứng giữa aniline với các tác nhân sau đây:

a) hydrogen bromide

b) một lượng dư methyl iodide

c) acetaldehyde

d) acetaldehyde và sau đó với hydrogen có mặt xúc tác nickel

e) acetic anhydride

f) benzoyl chloride

g) sodium nitrite, trong dung dịch sulfuric acid loãng, ở 0 – 5 °C

h) sản phẩm câu g) đun nóng với dung dịch acid loãng trong nước

i) sản phẩm câu g) xử lý với copper (I) chloride

j) sản phẩm câu g) xử lý với copper (I) bromide

k) sản phẩm câu g) xử lý với copper (I) cyanide

l) sản phẩm câu g) xử lý với hydrophosphorous acid

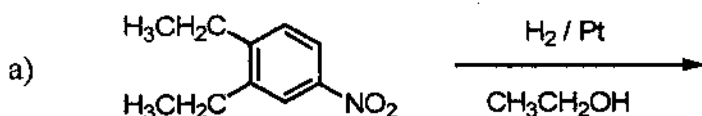
m) sản phẩm câu g) xử lý với potassium iodide

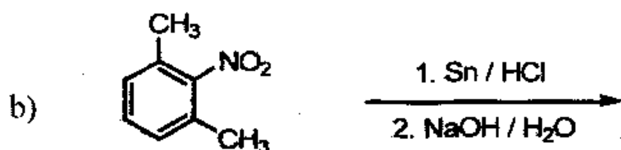
n) sản phẩm câu g) xử lý với fluoroboric acid

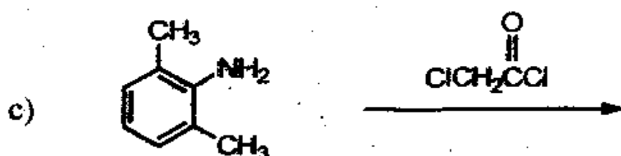
o) sản phẩm câu g) xử lý với phenol

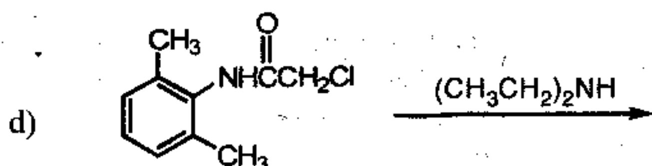
p) sản phẩm câu g) xử lý với *N,N*-dimethylaniline

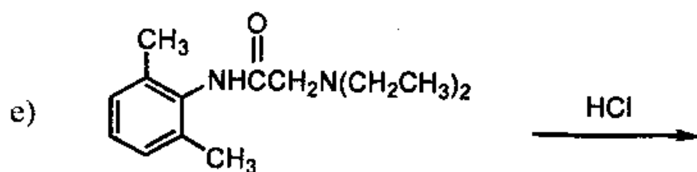
9.5. Hoàn thành các phản ứng sau đây:

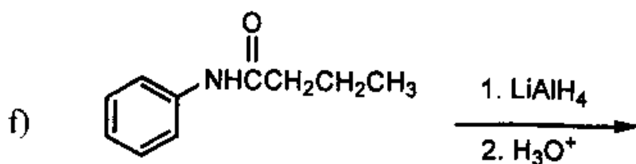
a) 

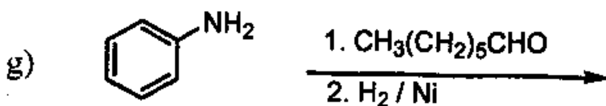
b) 

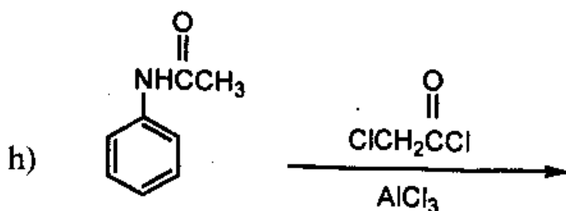
c) 

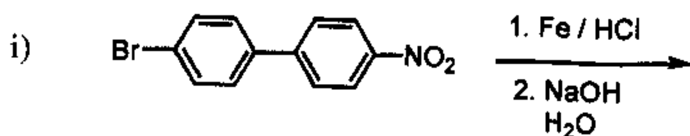
d) 

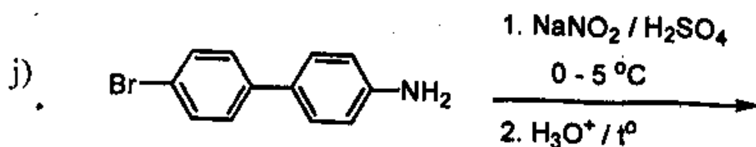

e)
CH3
O
NHCCH2N(CH2CH3)2
CH3
HCl

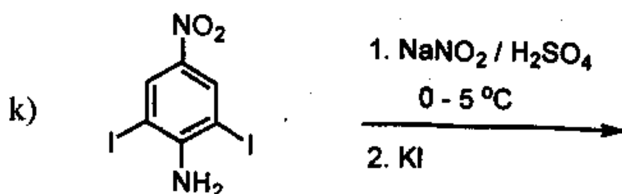

f)
O
NHCCH2CH2CH3
1. LiAlH4
2. H3O+

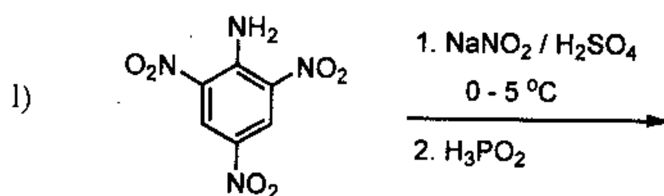

g)
NH2
1. CH3(CH2)5CHO
2. H2 / Ni

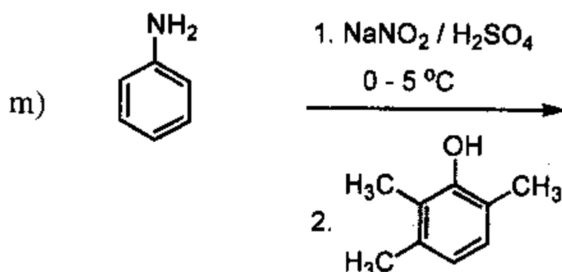

h)
O
NHCCH3
O
ClCH2CCl
AlCl3

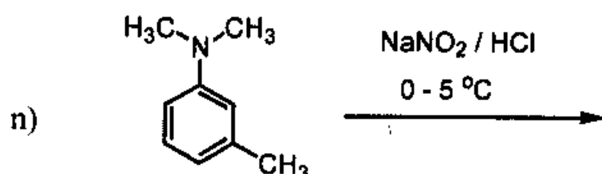

i)
Br
NO2
1. Fe / HCl
2. NaOH
H2O


j)
Br
NH2
1. NaNO2 / H2SO4
0 - 5 °C
2. H3O+ / t°


k)
NO2
I
I
NH2
1. NaNO2 / H2SO4
0 - 5 °C
2. KI

l) 

m) 

n) 

9.6. Đề xuất quy trình điều chế các chất sau đây, chỉ sử dụng ethanol làm nguồn cung cấp carbon, cùng với các tác nhân hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

a) ethylamine
b) *N*-ethylacetamide
c) diethylamine
d) *N,N*-diethylacetamide
e) triethylamine
f) tetraethylammonium bromide

9.7. Viết các phương trình phản ứng điều chế các hợp chất sau đây từ benzene, toluene và các hợp chất alcohol chứa bốn hay ít hơn bốn nguyên tử carbon, cùng với các tác nhân hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

a) isopropylamine
b) *n*-pentylamine
c) *p*-toluidine
d) ethylisopropylamine
e) α-phenylethylamine
f) β-phenylethylamine
g) *m*-chloroaniline
h) *p*-aminobenzoic acid
i) 3-heptanamine
j) *N*-ethylaniline
k) 2,4-dinitroaniline
l) 1-phenyl-2-propanamine
m) *p*-nitrobenzylamine
n) 2-amino-1-phenylethanol

9.8. Thực hiện các quá trình chuyển hóa sau đây, sử dụng thêm các hóa chất hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

a) 1-butanol thành 1-pentanamine

b) *tert*-butyl chloride thành 2,2-dimethyl-1-propanamine

c) cyclohexane thành *N*-methylcyclohexylamine

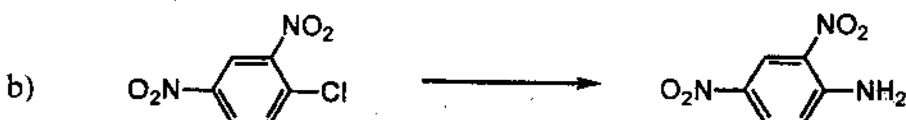
d) isopropyl alcohol thành 1-amino-2-methyl-2-propanol

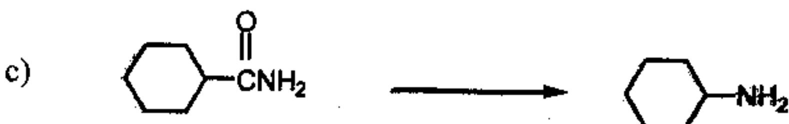
e) isopropyl bromide thành 1-amino-2-propanol

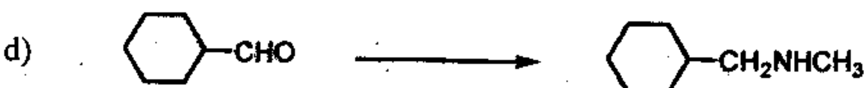
f) 2-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolane thành *N*-(1-phenylethyl)piperidine

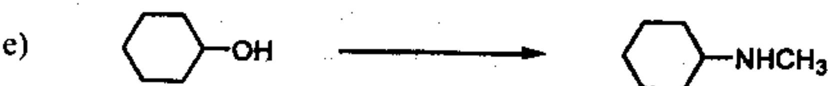
9.9. Các tác nhân nào nên được sử dụng để thực hiện các chuyển hóa sau đây:

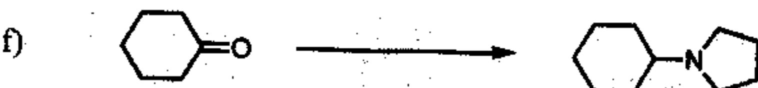
a) 

b) 

c) 

d) 

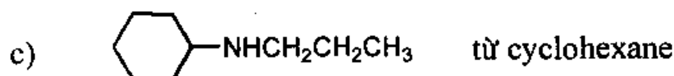
e) 

f) 

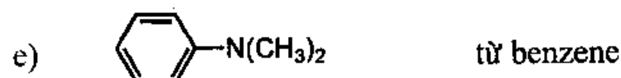
9.10. Trình bày phương pháp điều chế các hợp chất sau đây từ các nguyên liệu ban đầu đã cho, sử dụng thêm các tác nhân hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:







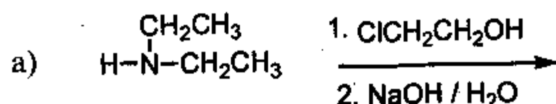


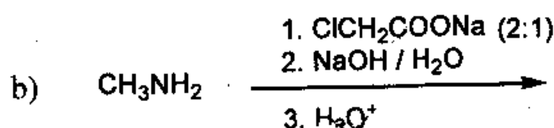


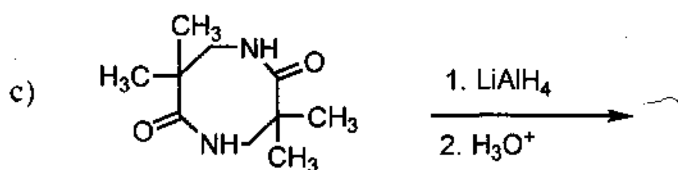
9.11. Xác định sản phẩm chính hình thành khi xử lý *p*-methylbenzamide với các tác nhân sau đây:

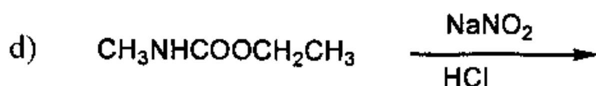
a) hỗn hợp Br_2 trong dung dịch NaOH đặc
b) Br_2 có mặt xúc tác $FeBr_3$
c) Br_2 có mặt ánh sáng tử ngoại
d) Br_2 trong dung môi CCl_4 và thực hiện trong bóng tối

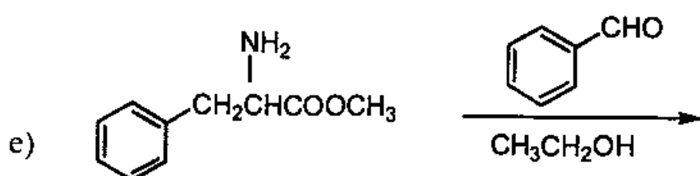
9.12. Hoàn thành các phản ứng sau đây:

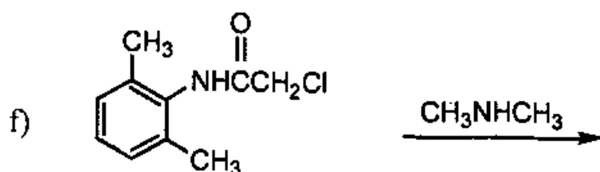


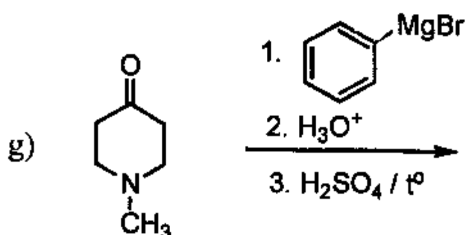


c) 

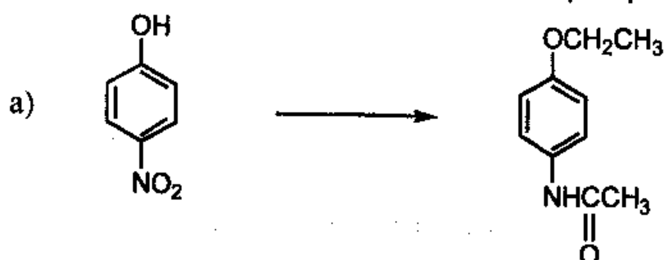
d) 

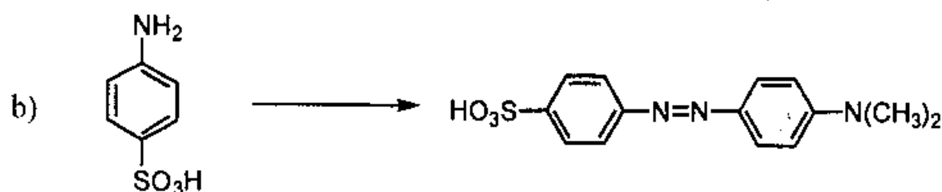
e) 

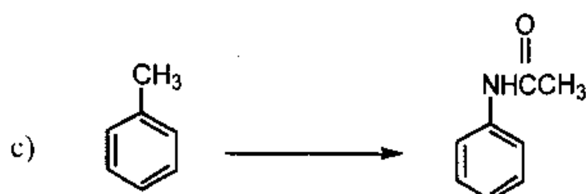
f) 

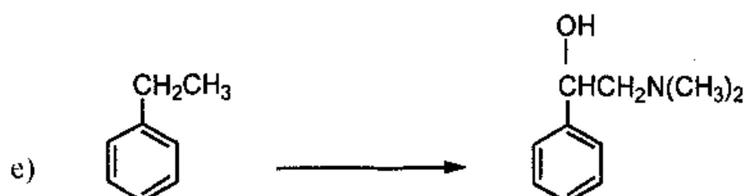
g) 

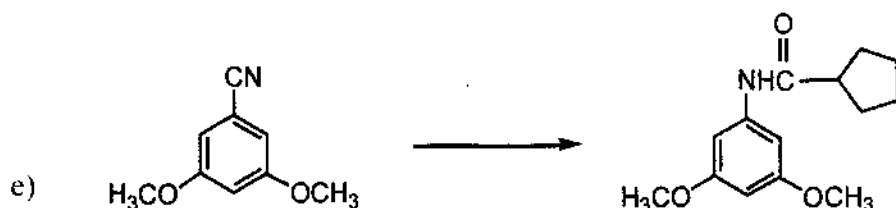
9.13. Viết các phương trình phản ứng thực hiện các chuyển hóa sau đây, sử dụng thêm các hóa chất hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

a) 

b) 

c) 

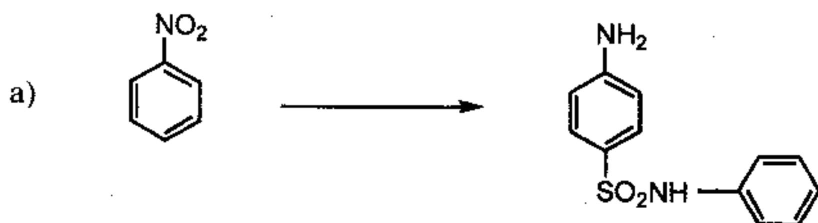
e) 

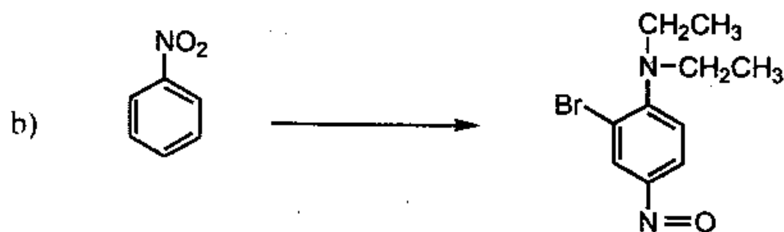
e) 

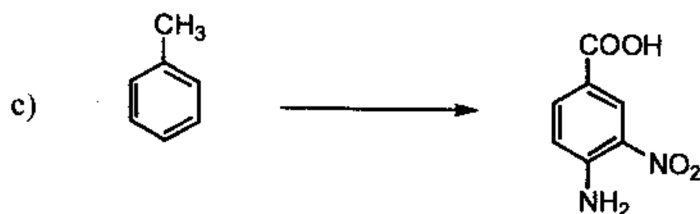
9.14. Từ benzene hoặc toluene, cùng với các hóa chất hữu cơ và vô cơ tự chọn khác, hãy điều chế các chất sau đây:

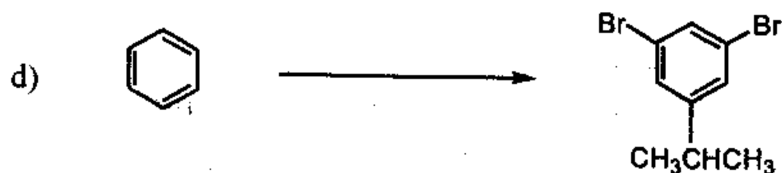
a) *m*-nitrotoluene
b) *m*-iodotoluene
c) 3,5-dibromotoluene
d) 1,3,5-tribromotoluene
e) *o*-toluic acid
f) *m*-toluic acid
g) *p*-toluic acid
h) *o*-cresol
i) *m*-cresol
j) *p*-cresol

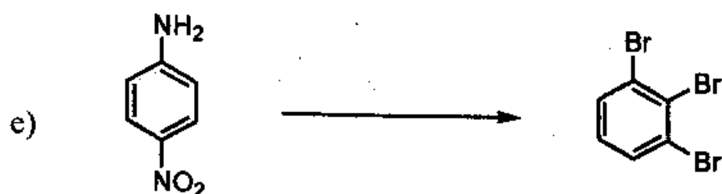
9.15. Viết các phương trình phản ứng thực hiện các chuyển hóa sau đây, sử dụng thêm các hóa chất hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

a)


b)


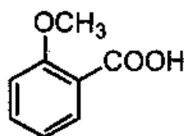
c)


d)


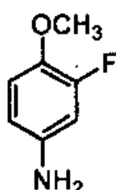
e)


9.16. Trình bày các phương trình phản ứng điều chế các chất sau đây từ *o*-methoxyaniline:

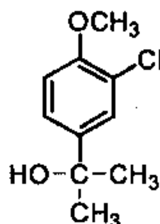
a)



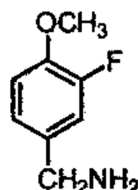
b)



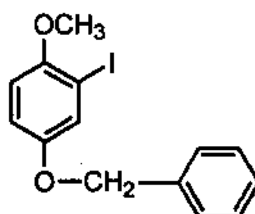
c)



d)



e)



9.17. Từ benzene, toluene và các hóa chất hữu cơ và vô cơ tự chọn khác, hãy điều chế các chất sau đây:

a) sáu đồng phân của dibromotoluene

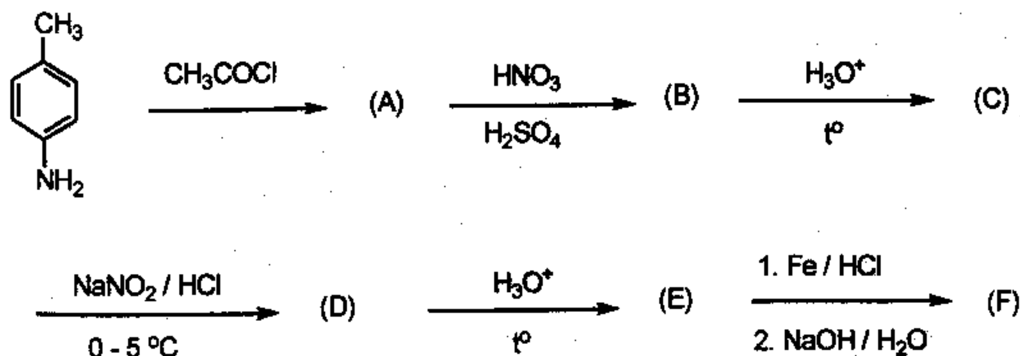
b) ba đồng phân của chlorobenzoic acid

c) ba đồng phân của bromofluorotoluene

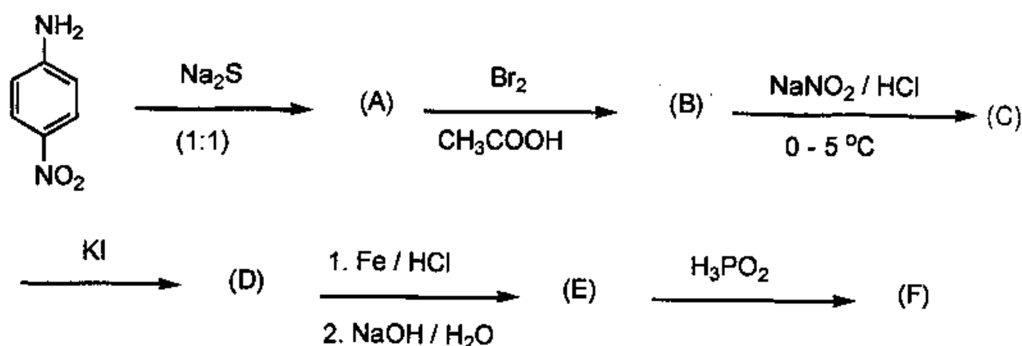
Trong đó, các đồng phân *ortho*- và *para*-nitro của toluene được xem là tách ra khỏi nhau dễ dàng bằng phương pháp chưng cất.

9.18. Hoàn thành các chuỗi phản ứng sau đây:

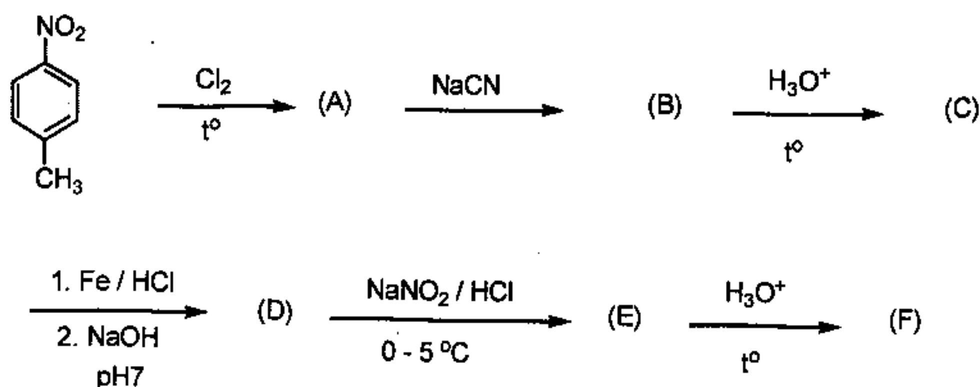
a)



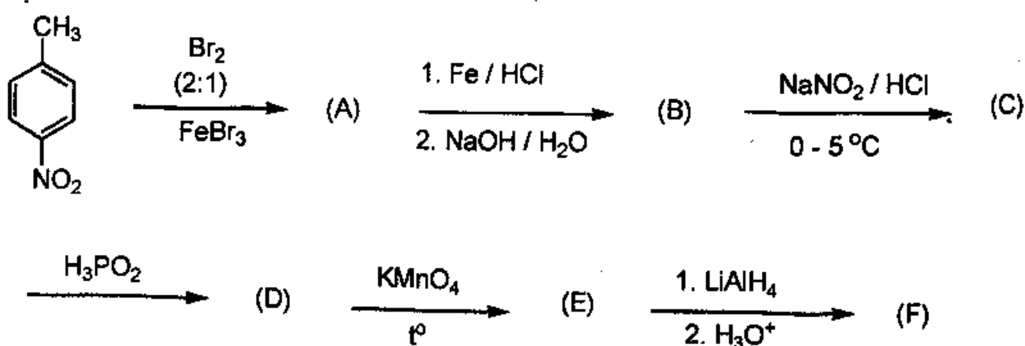
b)


NH2
NO2
Na2S
(1:1)
(A)
Br2
CH3COOH
(B)
NaNO2 / HCl
0 - 5 °C
(C)
KI
(D)
1. Fe / HCl
2. NaOH / H2O
(E)
H3PO2
(F)

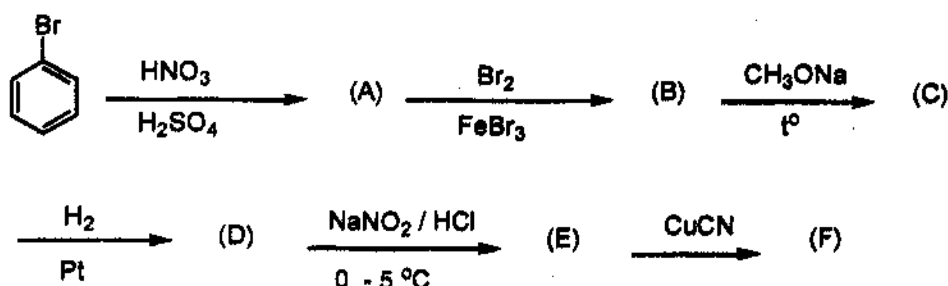
c)


NO2
CH3
Cl2
t°
(A)
NaCN
(B)
H3O+
t°
(C)
1. Fe / HCl
2. NaOH
pH7
(D)
NaNO2 / HCl
0 - 5 °C
(E)
H3O+
t°
(F)

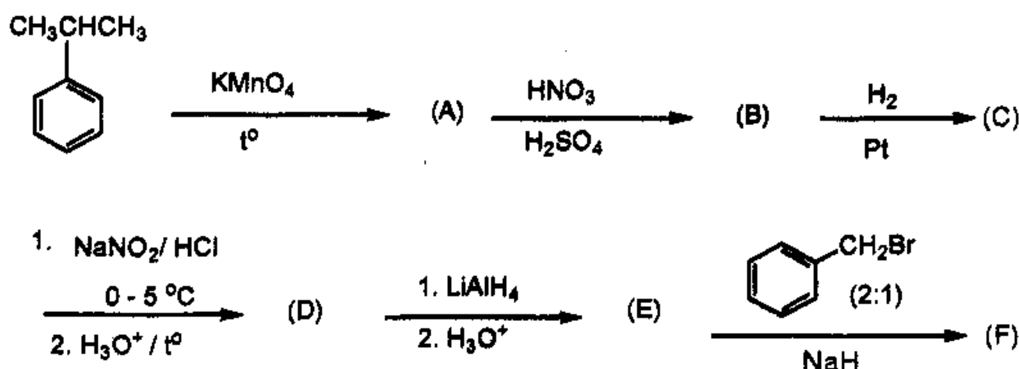
d)


CH3
NO2
Br2
(2:1)
FeBr3
(A)
1. Fe / HCl
2. NaOH / H2O
(B)
NaNO2 / HCl
0 - 5 °C
(C)
H3PO2
(D)
KMnO4
t°
(E)
1. LiAlH4
2. H3O+
(F)

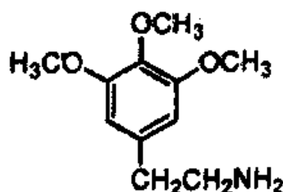
e)



f)



9.19. Chỉ sử dụng benzene, HNO_3, H_2SO_4, Fe, HCl, NaOH, $NaNO_2$, H_2O, CH_3ONa, Br_2, $FeBr_3$, CuBr, CH_3OH, Mg, ether khan, ethylene oxide, PBr_3, và NH_3, hãy điều chế mescaline, có công thức cấu tạo như sau:



9.20. Chỉ sử dụng benzene, Fe, HCl, NaOH, $NaNO_2$, H_2O, CH_3I, Br_2, $FeBr_3$, $NaNH_2$, NH_3, HNO_3, H_2SO_4, và Na_2S, viết các phương trình phản ứng điều chế *m*-aminoanisole theo hai phương pháp:

a) phương pháp không đi qua giai đoạn hình thành hợp chất trung gian benzyne

a) phương pháp đi qua giai đoạn hình thành hợp chất trung gian benzyne

9.21. Viết các phương trình phản ứng thực hiện quy trình điều chế các chất sau đây, sử dụng thêm các hóa chất hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

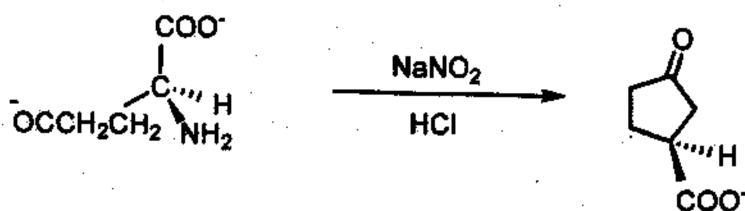
a) từ

b) từ

c) từ

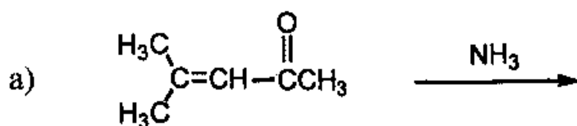
d) từ

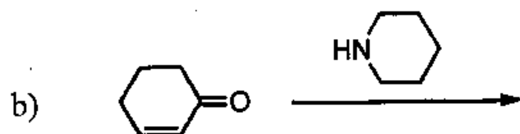
9.22. Đề nghị cơ chế cho phản ứng sau đây để có thể giải thích tại sao cấu hình cấu hình của trung tâm bất đối xứng trong nguyên liệu ban đầu và trong sản phẩm là như nhau:

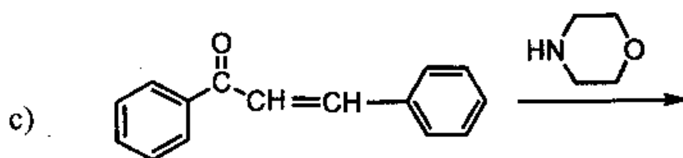


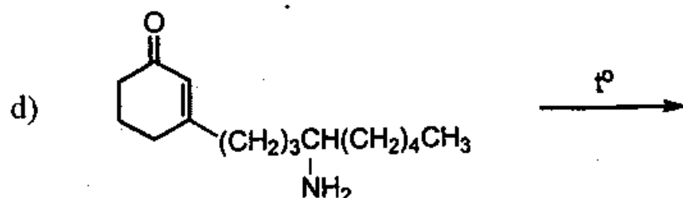
9.23. Phản ứng giữa *n*-butylamine với $NaNO_2$ trong HCl hình thành nitrogen và hỗn hợp gồm có các hợp chất như sau: 25% *n*-butyl alcohol, 13% *sec*-butyl alcohol, 37% hỗn hợp 1-butene và 2-butene, 5% *n*-butyl chloride, 3% *sec*-butyl chloride. Viết các phương trình phản ứng xảy ra và chỉ rõ sản phẩm trung gian của quá trình. Trên cơ sở đó, dự đoán sản phẩm của phản ứng giữa isobutylamine và neopentylamine lần lượt với hỗn hợp $NaNO_2$ trong HCl.

9.24. Ammonia và amine có thể tham gia phản ứng cộng hợp vào các hợp chất α,β-carbonyl bất bão hòa. Xác định sản phẩm chính của các phản ứng cộng hợp sau đây:

a) 

b) 

c) 

d) 

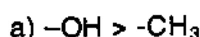
PHẦN II

HƯỚNG DẪN GIẢI BÀI TẬP

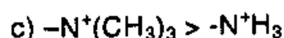
Chương 1

CƠ SỞ LÝ THUYẾT HÓA HỮU CƠ

1.1. Sử dụng quy tắc danh pháp Cahn-Ingold-Prelog, hãy so sánh thứ tự ưu tiên của các cặp nhóm thế sau đây:





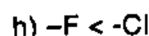




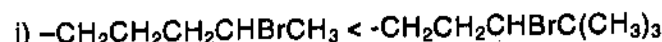




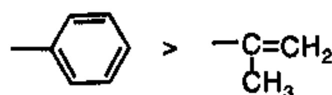




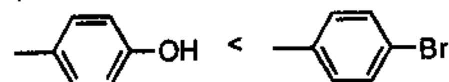




k)

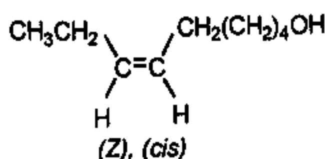


l)

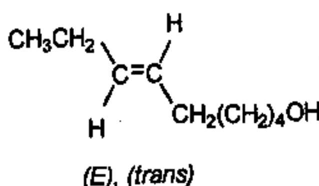


1.2. Xác định tất cả các đồng phân hình học (nếu có) của các chất sau đây theo hệ danh pháp (*E*) – (*Z*). Trong đó, xác định những đồng phân có thể gọi tên theo hệ danh pháp (*cis*) - (*trans*):

a)

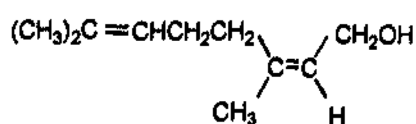


(Z), (cis)

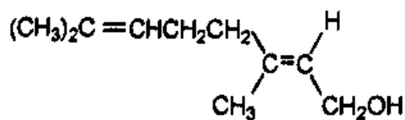


(E), (trans)

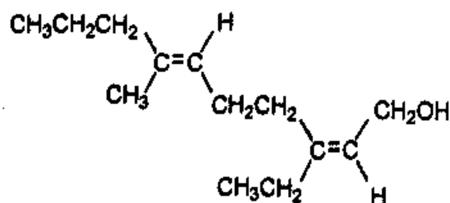
b)



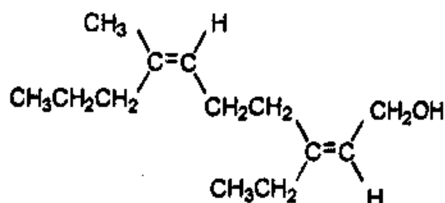
(Z)



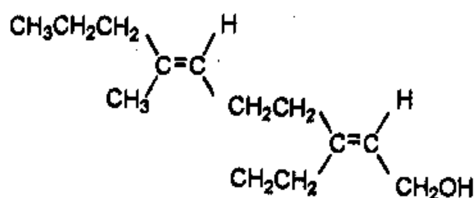
(E)



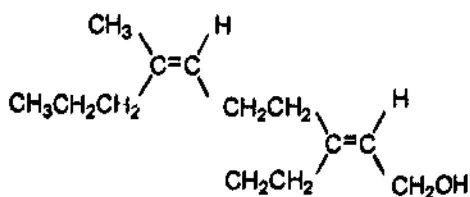
(2Z,6E)



(2Z,6Z)

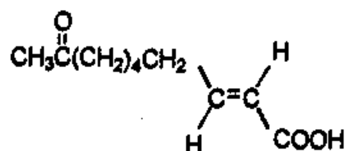


(2E,6E)

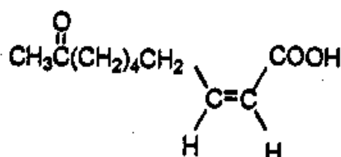


(2E,6Z)

c)

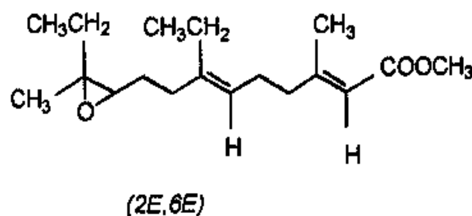


(E), (trans)

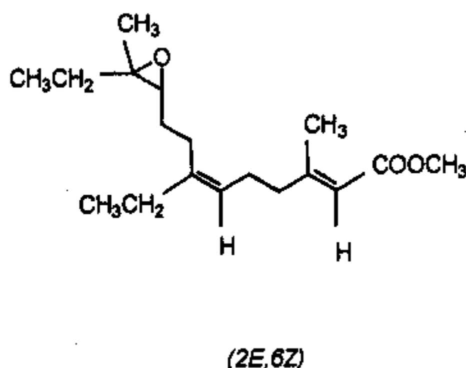


(Z), (cis)

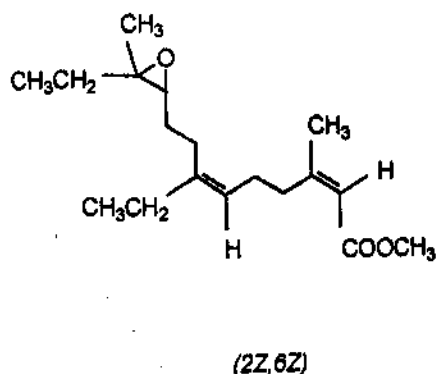
d)



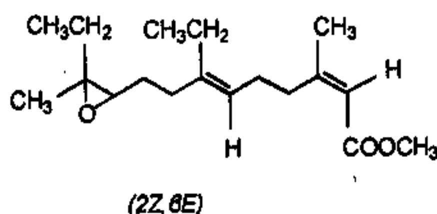
(2E,6E)



(2E,6Z)

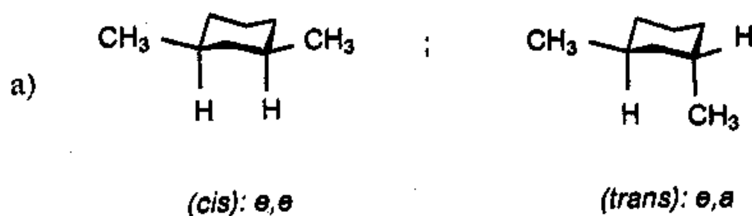


(2Z,6Z)



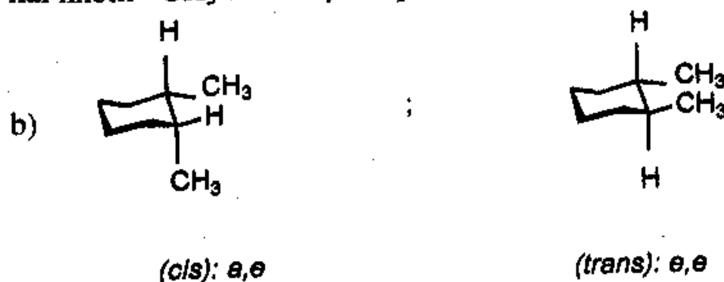
(2Z,6E)

1.3. Xác định đồng phân nào bền hơn trong các cặp đồng phân sau đây và gọi tên đồng phân theo hệ danh pháp (*cis*)- (*trans*):



(cis): e,e (trans): e,a

Đồng phân *(cis)* bền hơn đồng phân *(trans)* do trong đồng phân *(cis)*, hai nhóm $-CH_3$ đều ở vị trí *equatorial*.



(cis): a,e (trans): e,e

Đồng phân *(trans)* bền hơn đồng phân *(cis)* do trong đồng phân *(trans)*, hai nhóm $-CH_3$ đều ở vị trí *equatorial*.

c) H, C(CH3)3, H, CH3 ; C(CH3)3, CH3, H, H

(cis): e,a *(cis): a,e*

Đồng phân thứ nhất có nhóm *tert*-butyl là nhóm thế lớn, ở vị trí *equatorial* nên sẽ bền hơn.

1.4. Xác định công thức cấu tạo lập thể cho cấu dạng bền nhất của các hợp chất sau đây:

a) Trong công thức chiếu Newman, cấu dạng bền nhất có hai nhóm *tert*-butyl ở vị trí anti với nhau.

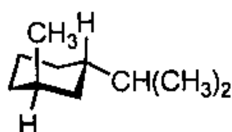
C(CH3)3, H, H, H, H, C(CH3)3

Công thức phối cảnh dạng Zigzag là một dạng biểu diễn khác của cấu dạng bền nhất như trong công thức chiếu Newman, cho thấy cách bố trí các nhóm thế trong không gian.

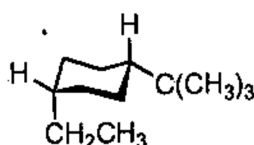
b) Nhóm isopropyl có kích thước không gian lớn hơn nhóm methyl, do đó cấu dạng bền nhất sẽ có nhóm isopropyl ở liên kết *equatorial*

H, H, CH(CH3)2, CH3

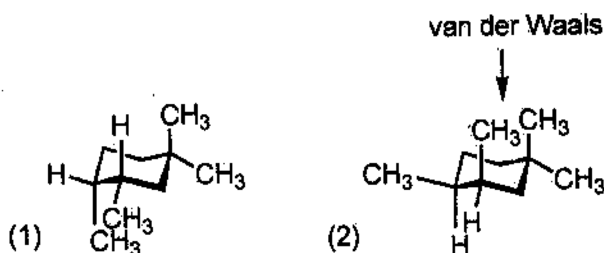
c) Nhóm isopropyl có kích thước không gian lớn hơn nhóm methyl, do đó cấu dạng bền nhất cũng sẽ có nhóm isopropyl ở liên kết *equatorial*



d) Cấu dạng bền nhất sẽ có nhóm thế lớn nhất ở liên kết *equatorial*, để cho đồng phân (*cis*), nhóm ethyl trong trường hợp này phải ở liên kết *axial*.



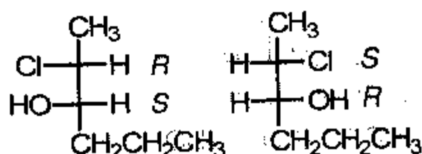
e) Để có đồng phân (*cis*), một trong hai nhóm methyl ở vị trí C3 và C4 trong trường hợp này phải ở liên kết *axial*, và nhóm methyl còn lại sẽ ở liên kết *equatorial*. Trong đó, nhóm methyl ở vị trí C3 nếu bố trí ở liên kết *axial* sẽ có tương tác van der Waals mạnh với nhóm methyl *axial* ở vị trí C1, do đó sẽ kém bền hơn. Công thức (1) biểu diễn cấu dạng bền nhất của *cis*-1,1,3,4-tetramethylcyclohexane



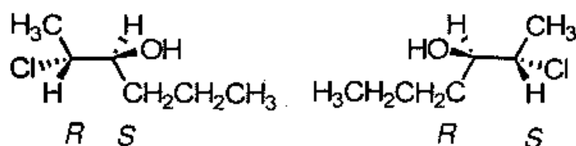
1.5. Xác định cấu hình tuyệt đối tất cả các đồng phân quang học (nếu có) của các chất sau đây dưới dạng công thức không gian ba chiều và công thức chiếu Fisher:

a) 2-chloro-3-hexanol

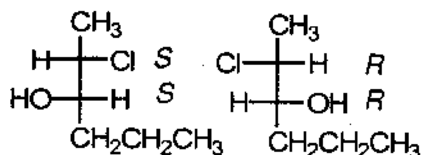
- Đôi đối quang thứ nhất:



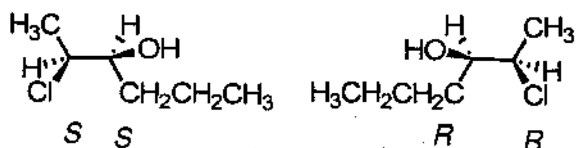
Lần lượt tương ứng với



- Đôi đối quang thứ hai:

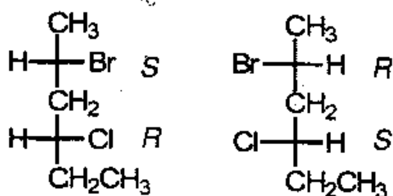


Lần lượt tương ứng với

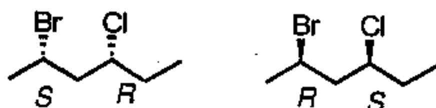


b) 2-bromo-4-chlorohexane

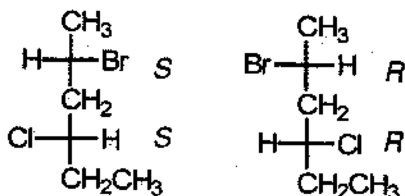
- Đôi đối quang thứ nhất:



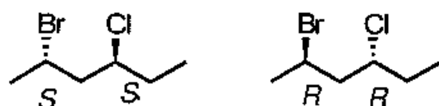
Lần lượt tương đương với



- Đôi đối quang thứ hai:

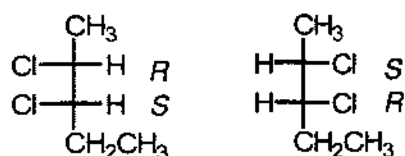


Lần lượt tương đương với

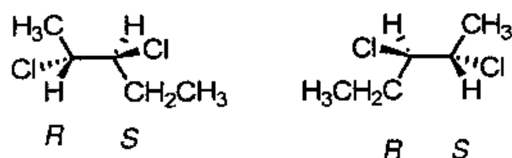


c) 2,3-dichloropentane

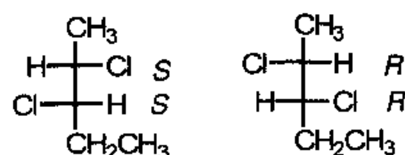
-Đôi đối quang thứ nhất:



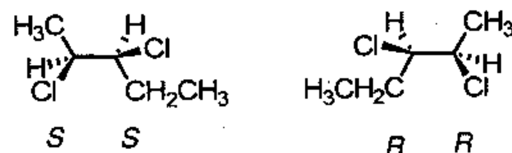
Lần lượt tương đương với



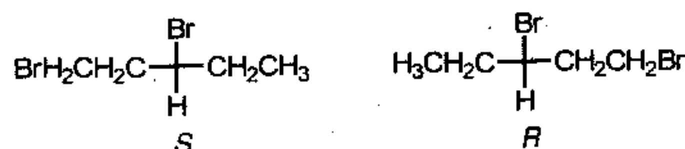
- Đôi đối quang thứ hai:



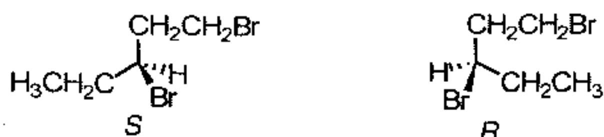
Lần lượt tương đương với



d) 1,3-dibromopentane



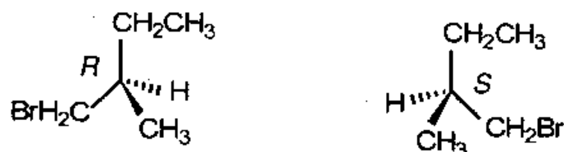
Lần lượt tương đương với



e) 1-bromo-2-methylbutane

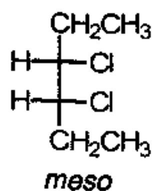


Lần lượt tương đương với

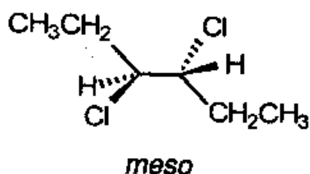


f) 3,4-dichlorohexane

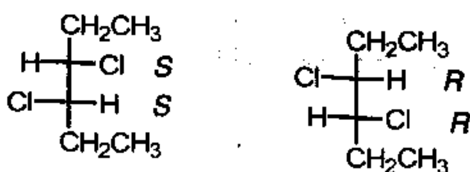
- Đồng phân *meso*:



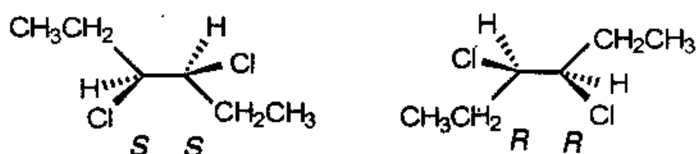
Tương đương với:



- Đôi đối quang:

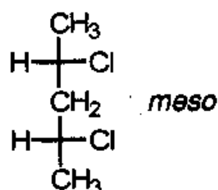


Lần lượt tương đương với

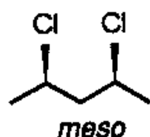


g) 2,4-dichloropentane

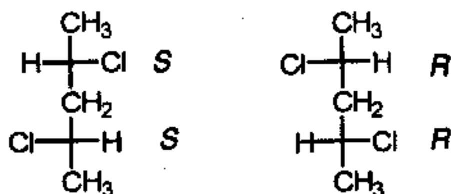
- Đồng phân *meso*:



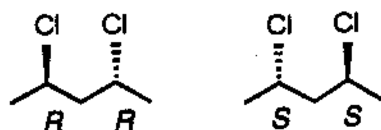
Tương đương với



- Đôi đối quang:

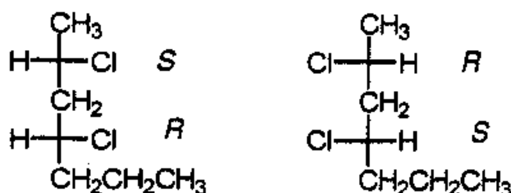


Lần lượt tương đương với

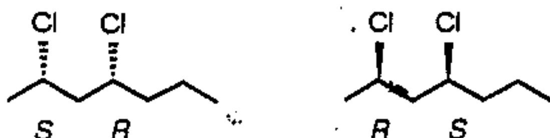


h) 2,4-dichloroheptane

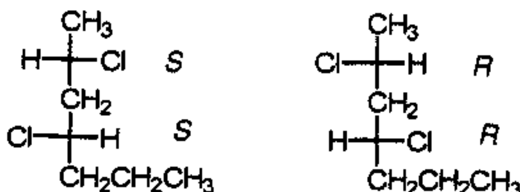
- Đôi đối quang thứ nhất:



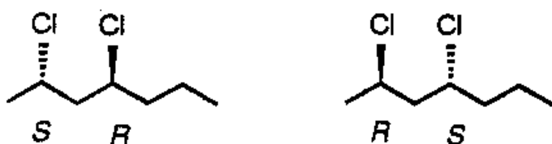
Lần lượt tương đương với



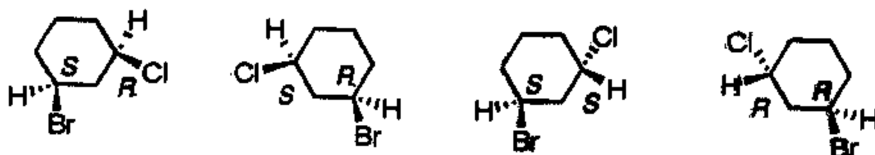
- Đôi đối quang thứ hai:



Lần lượt tương đương với



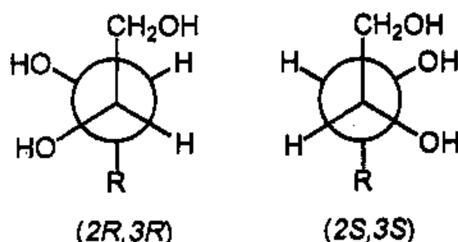
1.6. Xác định tất cả các đồng phân quang học của 1-bromo-3-chlorocyclohexane theo hệ danh pháp *(R)-(S)*. Trong đó, vòng cyclohexane không cần thiết biểu diễn ở cấu dạng ghế.



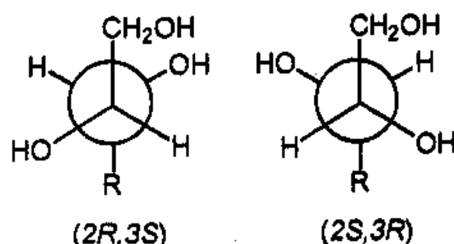
1.7. Có bao nhiêu nguyên tử carbon bất đối xứng trong phân tử 1,2,3-decanetriol ($CH_3(CH_2)_6CHOHCHOHCH_2OH$)? Vẽ công thức chiếu Newman dựa trên liên kết carbon-carbon liên quan đến các nguyên tử carbon bất đối xứng và xác định cấu hình tuyệt đối của các đồng phân quang học có thể có của hợp chất này dưới dạng công thức chiếu Newman.

Phân tử 1,2,3-decanetriol ($CH_3(CH_2)_6CHOHCHOHCH_2OH$) có hai nguyên tử carbon bất đối xứng ở C2 và C3, sẽ có các đồng phân quang học như sau, với R là gốc *n*-heptyl $CH_3(CH_2)_6$:

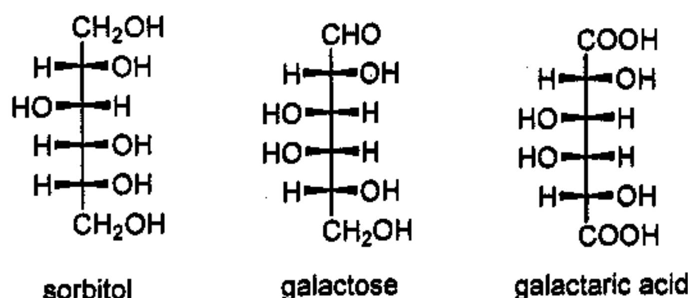
- Đôi đối quang thứ nhất:



- Đôi đối quang thứ hai:



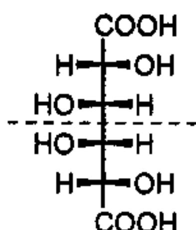
1.8. Đồng phân nào là đồng phân meso trong các chất sau đây? Giải thích.



- Đồng phân sorbitol không phải là đồng phân meso do cấu hình ở carbon bất đối xứng C3 và C4 khác nhau

- Đồng phân galactose không phải là đồng phân meso do các nhóm chức ở C1 và C6 khác nhau.

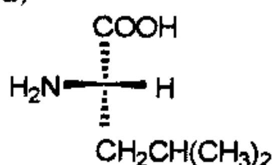
- Đồng phân latactaric acid là đồng phân meso do phân tử đối xứng qua một mặt phẳng nội phân tử:



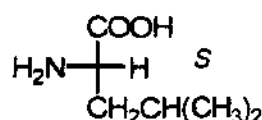
galactaric acid

1.9. Chuyển các công thức không gian ba chiều sau đây sang công thức chiếu Fisher và xác định cấu hình tuyệt đối của chúng theo hệ danh pháp *(R)-(S)*:

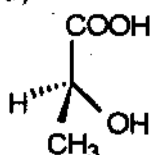
a)



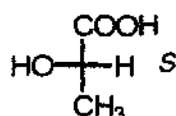
có một công thức chiếu Fisher là



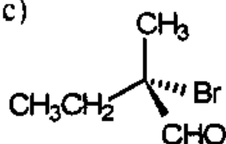
b)



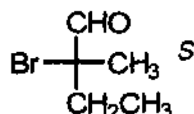
có một công thức chiếu Fisher là



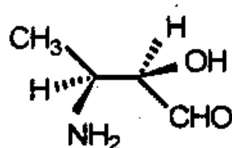
c)



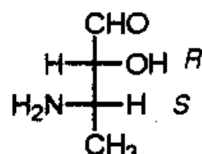
có một công thức chiếu Fisher là



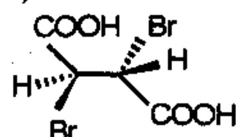
d)



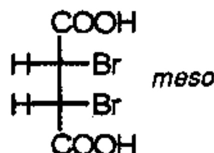
có một công thức chiếu Fisher là



e)

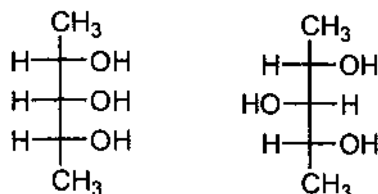


có một công thức chiếu Fisher là

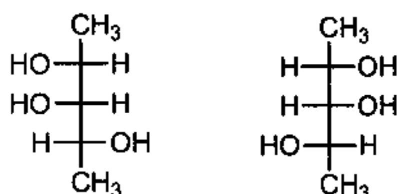


1.10. Viết công thức chiếu Fisher của tất cả các cấu hình có thể có của 2,3,4-pentanetriol, chỉ rõ các đôi đối quang, đồng phân *meso* (nếu có)

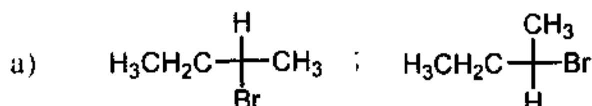
- Đồng phân *meso* gồm có:



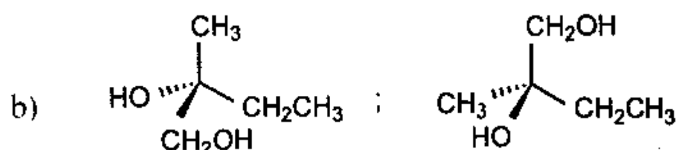
- Một đôi đối quang là:



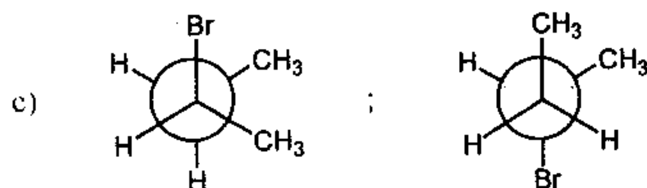
1.11. Trong các cặp công thức sau đây, cặp nào biểu diễn một đôi đối quang, cặp nào biểu diễn hai dạng khác nhau của cùng một chất?



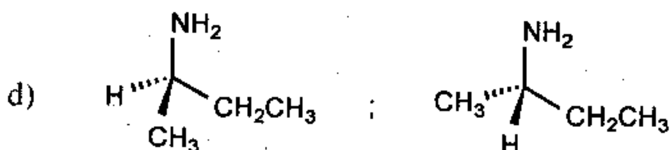
biểu diễn hai dạng khác nhau của cùng một chất.



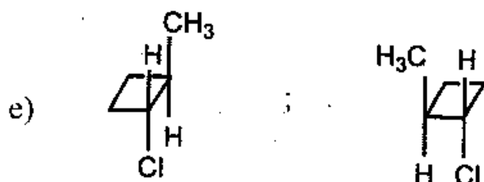
biểu diễn hai dạng khác nhau của cùng một chất.



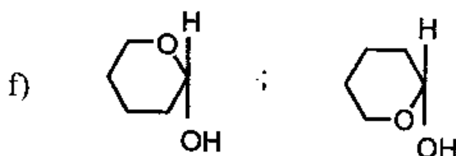
biểu diễn hai dạng khác nhau của cùng một chất.

d) 

biểu diễn một đôi đối quang.

e) 

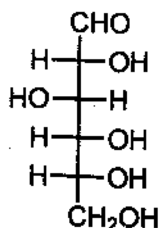
biểu diễn một đôi đối quang.

f) 

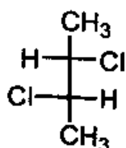
biểu diễn một đôi đối quang.

1.12. Biểu diễn các chất có tên sau đây dưới dạng công thức chiếu Fisher tương ứng:

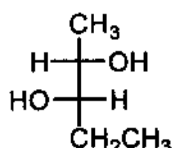
a) (*2R,3S,4R,5R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal có công thức chiếu Fisher là



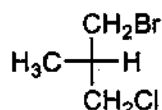
b) (*2S,3S*)-2,3-dichlorobutane có công thức chiếu Fisher là



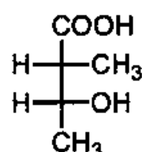
c) (*2S,3S*)-2,3-pentanediol có công thức chiếu Fisher là



d) (*S*)-1-bromo-3-chloro-2-methylpropane có công thức chiếu Fisher là

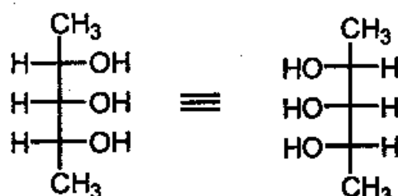


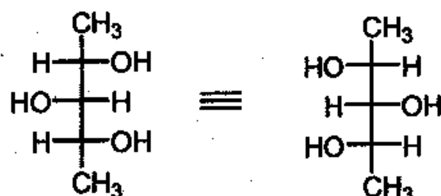
e) (*2R,3R*)-3-hydroxy-2-methylbutanoic acid có công thức chiếu Fisher là



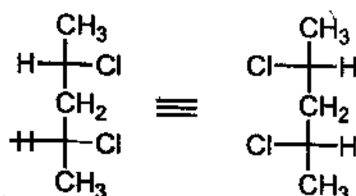
1.13. Biểu diễn tất cả các công thức chiếu Fisher của đồng phân *meso* có được từ các chất sau đây:

a) $CH_3CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH_3$ Có đồng phân được biểu diễn như sau

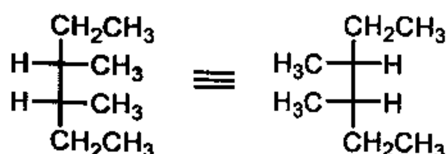




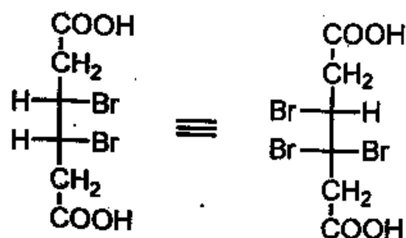
b) $CH_3\overset{Cl}{C}HCH_2\overset{Cl}{C}HCH_3$ Có đồng phân được biểu diễn như sau



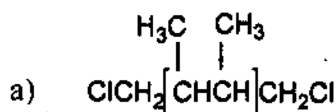
c) $CH_3CH_2\underset{CH_3}{C}H\overset{CH_3}{C}HCH_2CH_3$ Có đồng phân được biểu diễn như sau



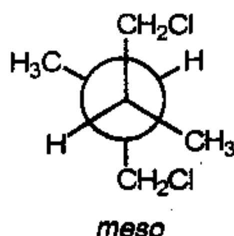
d) $HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{Br}{C}H\underset{Br}{C}HCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}OH$ Có đồng phân được biểu diễn như sau



1.14. Sử dụng công thức chiếu Newman, hãy biểu diễn cấu dạng bền nhất và cấu dạng kém bền nhất của các chất sau đây, chỉ rõ cấu dạng nào biểu diễn cho đồng phân *meso* tương ứng. Sử dụng hai nguyên tử carbon được đánh dấu để biểu diễn công thức chiếu Newman, trong đó đặt nguyên tử carbon có số thứ tự nhỏ hơn ở phía trước trong công thức chiếu Newman.

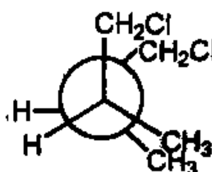


- Cấu dạng bền nhất là cấu dạng trong đó hai nhóm CH_2Cl ở vị trí anti với nhau. Có thể là cấu dạng anti của đồng phân *meso*:

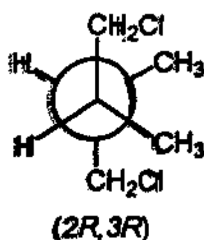


meso

- Cấu dạng kém bền nhất có hai nhóm CH_2Cl ở vị trí che khuất, cấu dạng kém bền nhất của đồng phân *meso* là:

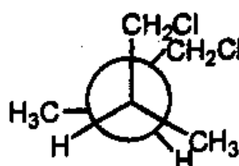


- Cấu dạng bền nhất cũng có thể là cấu dạng anti của đồng phân (*2R,3R*) hoặc (*2S,3S*), công thức biểu diễn cấu dạng anti của đồng phân (*2R,3R*) là:

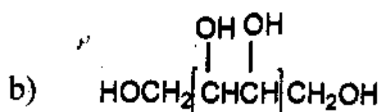


(*2R,3R*)

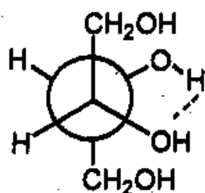
- Cấu dạng kém bền nhất của đồng phân (*2R,3R*) là:



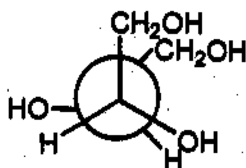
- Cấu dạng bền nhất và kém bền nhất của đồng phân (*2S,3S*) được biểu diễn tương tự như trường hợp đồng phân (*2R,3R*), trong đó tại mỗi nguyên tử carbon bất đối xứng, có một cặp nhóm thế đổi vị trí cho nhau.

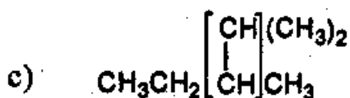
b) 

- Cấu dạng bền nhất là cấu dạng trong đó hai nhóm CH_2OH ở vị trí anti với nhau. Ở cấu dạng này, độ bền còn được tăng cường bởi tương tác hydrogen của các nhóm OH:

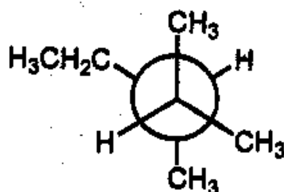


- Cấu dạng kém bền nhất tương ứng là cấu dạng trong đó hai nhóm CH_2OH ở vị trí che khuất với nhau:

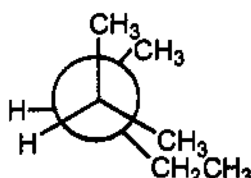


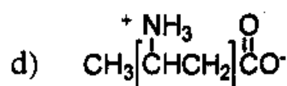
c) 

- Cấu dạng bền nhất là cấu dạng trong đó hai nhóm alkyl ở vị trí anti với nhau:

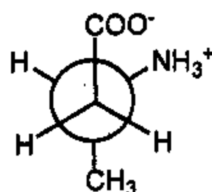


- Cấu dạng kém bền nhất là cấu dạng trong đó hai nhóm alkyl ở vị trí che khuất nhau:

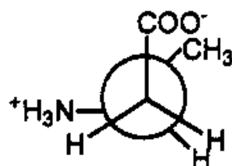




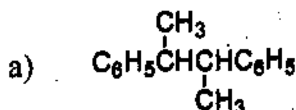
- Cấu dạng bền nhất là cấu dạng trong đó các nhóm thế ở vị trí anti với nhau, và hai nhóm COO^- và NH_3^+ ở gần nhau nhất. Tương tác giữa cation và anion này sẽ giúp ổn định cấu dạng:



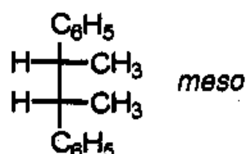
- Cấu dạng kém bền nhất là cấu dạng trong đó các nhóm thế ở vị trí che khuất nhau, và và hai nhóm COO^- và NH_3^+ ở xa nhau nhất:



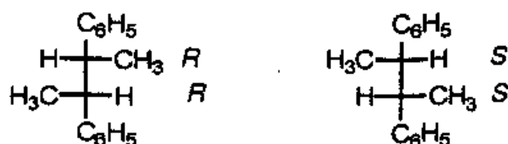
1.15. Xác định cấu hình tuyệt đối của tất cả các đồng phân quang học (nếu có) của các chất sau đây bằng cách sử dụng công thức chiếu Fisher. Chỉ rõ đồng phân *meso* (nếu có):



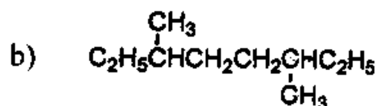
- Đồng phân *meso*:



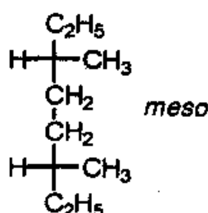
- Đôi đối quang:



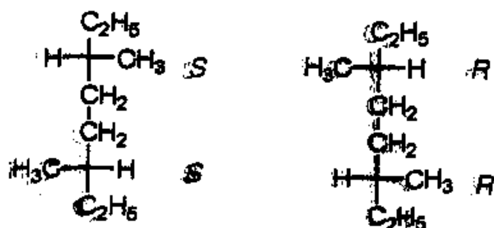
b)



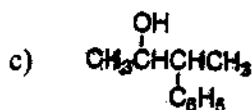
- Đồng phân *meso:*



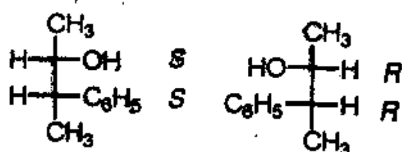
- Đôi đối quang:



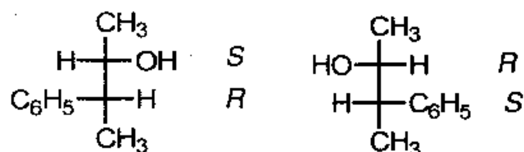
c)

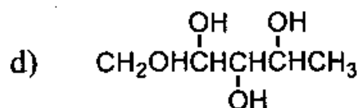


- Đôi đối quang thứ nhất:

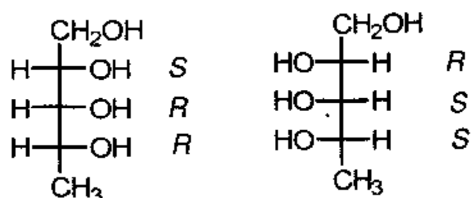


- Đôi đối quang thứ hai:

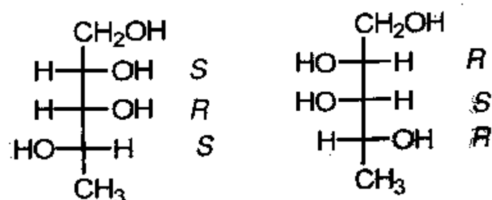


d) 

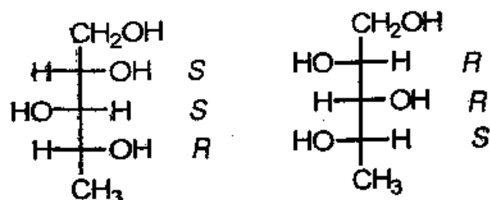
- Đôi đối quang thứ nhất:



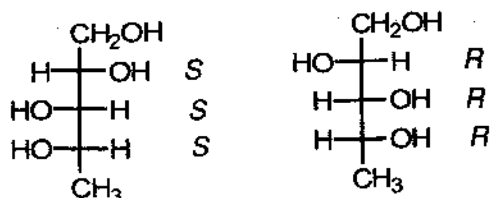
- Đôi đối quang thứ hai:

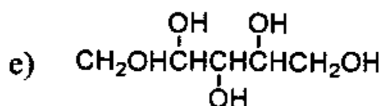


- Đôi đối quang thứ ba:

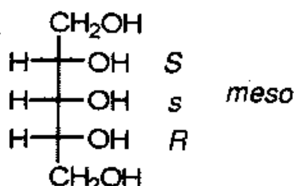


- Đôi đối quang thứ tư:

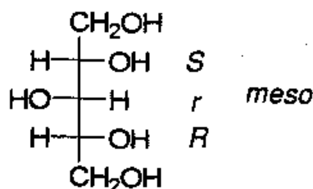


e) 

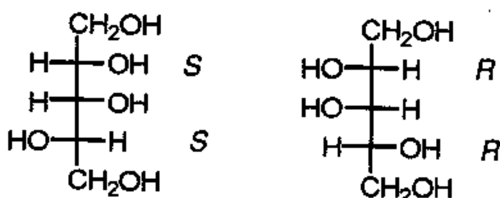
- Đồng phân meso thứ nhất:



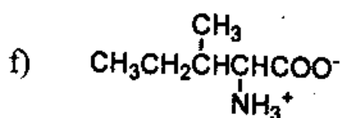
- Đồng phân meso thứ hai:



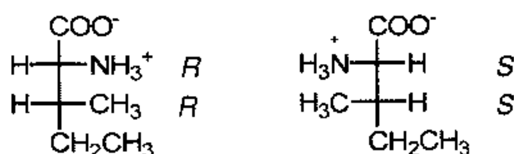
- Đôi đối quang:



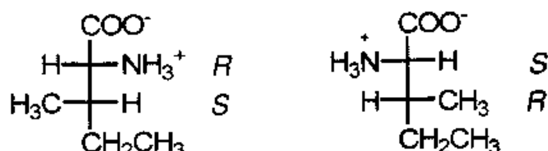
- Nguyên tử carbon C3 trong trường hợp này là 'giả bất đối xứng' (pseudoasymmetric carbon). Do hai trong số bốn nhóm thế liên kết trực tiếp với C3 chỉ khác nhau về cấu hình. Do đó, xem như phân tử này chỉ có hai nguyên tử carbon bất đối xứng là C2 và C4. Có thể không cần quan tâm đến cấu hình của C3. Trong một số trường hợp, người ta cũng có thể gọi tên những nguyên tử carbon 'giả bất đối xứng' như C3 theo hệ danh pháp *(r)*-*(s)*, trong đó nhóm thế có cấu hình (*R*) sẽ được ưu tiên hơn nhóm thế có cấu hình (*S*). Lưu ý *r* và *s* không in hoạ trong trường hợp này, để phân biệt với *R* và *S* thông thường.

f) 

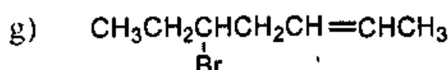
- Đôi đối quang thứ nhất:



- Đôi đối quang thứ hai:

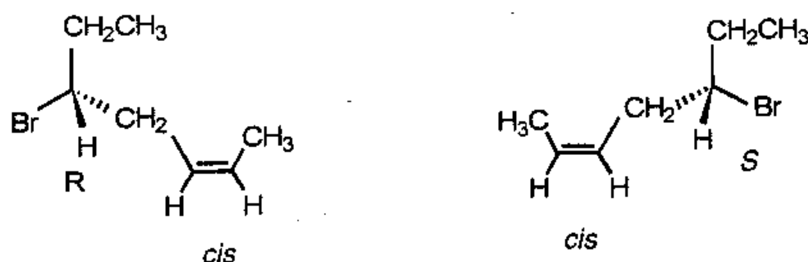


g)

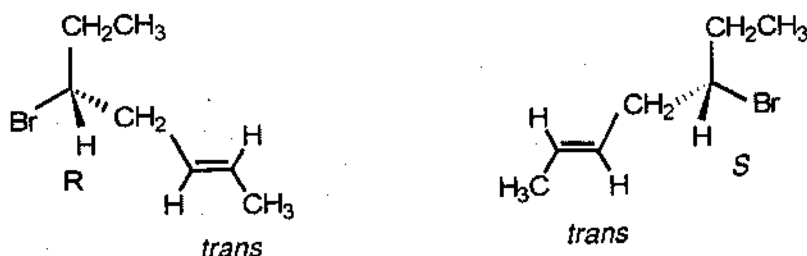


Do trong phân tử có chứa liên kết đôi, hợp chất sẽ có đồng phân *cis* và đồng phân *trans*. Ngoài ra, trong phân tử có một nguyên tử carbon bất đối xứng, sẽ có một đôi đồng phân quang học đối quang từ nguyên tử carbon bất đối xứng này. Kết quả là hợp chất sẽ có hai đôi đối quang.

- Đôi đối quang thứ nhất:



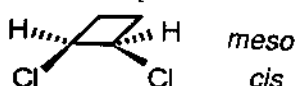
- Đôi đối quang thứ hai:



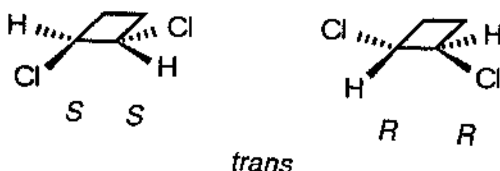
1.16. Xác định tất cả các đồng phân lập thể (nếu có) của các hợp chất sau đây, chỉ rõ đồng phân *meso* (nếu có):

a) 1,2-dichlorocyclobutane

- Đồng phân *meso* (*cis*):

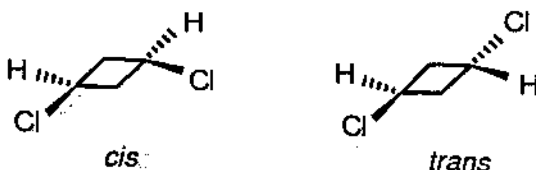


- Đôi đối quang (*trans*):



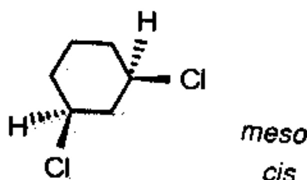
b) 1,3- dichlorocyclobutane

- Hợp chất này không chứa nguyên tử carbon bất đối xứng, do đó không có đồng phân quang học mà chỉ có đồng phân hình học:

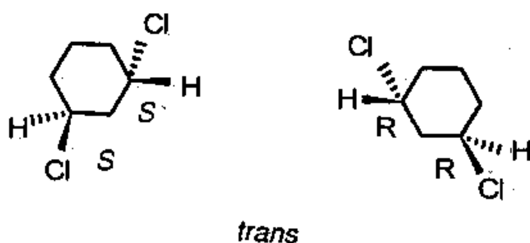


c) 1,3-dichlorocyclohexane

- Đồng phân meso (*cis*):

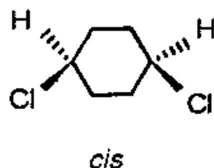


- Đôi đối quang (*trans*):

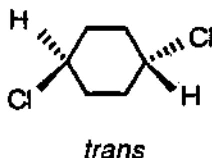


d) 1,4-dichlorocyclohexane

- Hợp chất này không chứa nguyên tử carbon bất đối xứng, do đó không có đồng phân quang học mà chỉ có đồng phân hình học:



cis



trans

e) 1-bromo-2-chlorocyclobutane

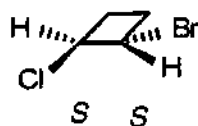
- Đôi đối quang thứ nhất (*cis*):

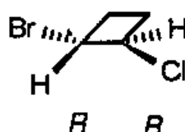




cis

- Đôi đối quang thứ hai (*trans*):

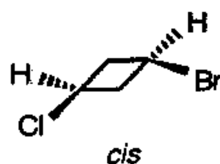




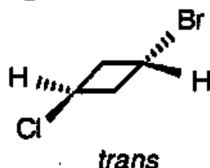
trans.

f) 1-bromo-3-chlorocyclobutane

- Hợp chất này không chứa nguyên tử carbon bất đối xứng, do đó không có đồng phân quang học mà chỉ có đồng phân hình học:

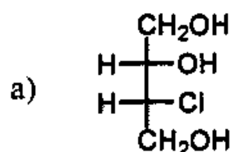


cis

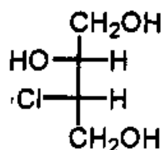


trans

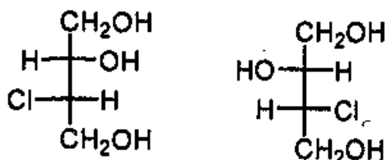
1.17. Vẽ các đồng phân quang học đối quang và đồng phân quang học không đối quang của các chất sau đây:

a) 

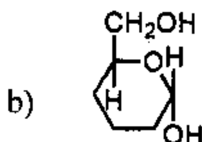
- Đồng phân quang học đối quang:



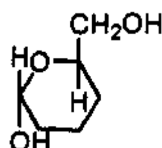
- Đồng phân quang học không đối quang:



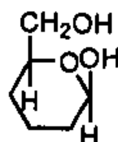
b)



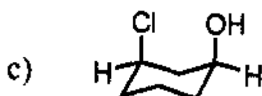
- Đồng phân quang học đối quang:



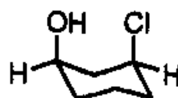
- Đồng phân quang học không đối quang:



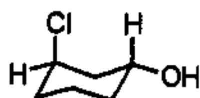
c)



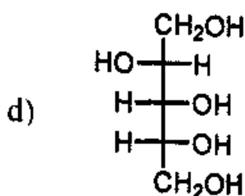
- Đồng phân quang học đối quang:



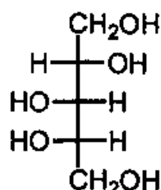
- Đồng phân quang học không đối quang:



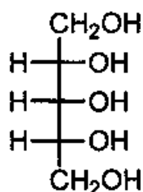
d)

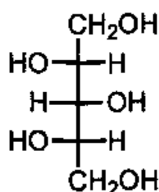


- Đồng phân quang học đối quang:



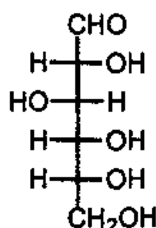
- Đồng phân quang học không đối quang:





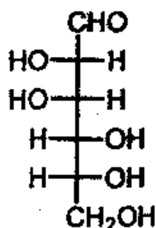
1.18. Xác định cấu hình tương đối theo hệ danh pháp *(D)-(L)* và cấu hình tuyệt đối theo hệ danh pháp *(R)-(S)* của các loại đường có công thức chiếu Fisher sau đây:

a) Đường họ glucose:



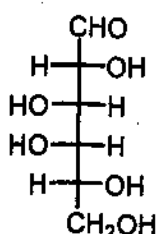
Đối với các hợp chất họ đường, khi xác định cấu hình tương đối theo hệ danh pháp *(D)-(L)*, phải dựa trên nguyên tử carbon bất đối xứng có số thứ tự lớn nhất. Đây là đường *D*-glucose, có cấu hình tuyệt đối và danh pháp IUPAC là (*2R,3S,4R,5R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal.

b) Đường họ mannose:



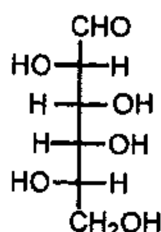
Đây là đường *D*-mannose, có cấu hình tuyệt đối và danh pháp IUPAC là (*2S,3S,4R,5R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal.

c) Đường họ galactose:



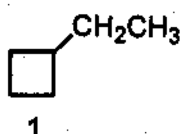
Đây là đường *D*-galactose, có cấu hình tuyệt đối và danh pháp IUPAC là (*2R,3S,4S,5R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal.

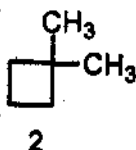
d) Một loại đường họ glucose khác:

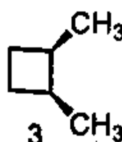


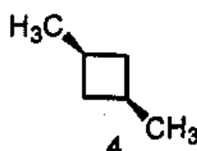
Đây là đường *L*-glucose, có cấu hình tuyệt đối và danh pháp IUPAC là (*2S,3R,4R,5S*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal.

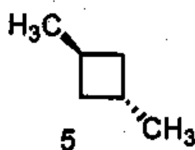
1.19. Chọn một hay nhiều hơn một trong những cấu hình sau đây để minh họa cho các khái niệm sau:

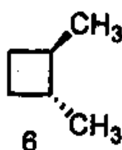


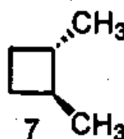












a) Đồng phân cấu tạo (structural isomer)

- 1 là đồng phân cấu tạo của tất cả các cấu hình khác

b) Đồng phân vị trí (positional isomer)

- Các cặp đồng phân vị trí của nhau có thể là (2 và 3), (2 và 4), (3 và 4), (3 và 5)

c) Đồng phân lập thể (stereoisomer)

- 4 và 5 là đồng phân lập thể của nhau

d) Đồng phân hình học

- Các cặp đồng phân hình học của nhau có thể là (3 và 6), (4 và 5)

e) Đồng phân quang học đối quang (enantiomer)

- 6 và 7 là một cặp đồng phân quang học đối quang

f) Đồng phân quang học không đối quang (diastereomer)

- Các cặp đồng phân quang học không đối quang có thể là (3 và 6), (4 và 5), (7 và 3)

g) Hợp chất không trùng với ảnh trong gương (chiral compound)

- Hợp chất không trùng với ảnh trong gương là 6 và 7

h) Hợp chất trùng với ảnh trong gương (achiral compound)

- Hợp chất trùng với ảnh trong gương là 1, 2, 4 và 5

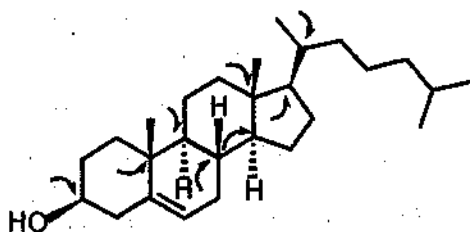
i) Đồng phân *meso*

- Đồng phân *meso* là 3

j) Hỗn hợp racemic

- Hỗn hợp 50% : 50% của 6 và 7 là hỗn hợp racemic

1.20. Một đồng phân lập thể của cholesterol tìm thấy trong tự nhiên có công thức là:



Đồng phân này có bao nhiêu nguyên tử carbon bất đối xứng? Cholesterol có khả năng cho tối đa bao nhiêu đồng phân quang học?

Đồng phân nói trên có 8 nguyên tử carbon bất đối xứng, được đánh dấu bằng các mũi tên cong trong hình vẽ. Cholesterol do đó có khả năng cho tối đa 2^8 = 25 đồng phân quang học. Tuy nhiên, cho đến ngày nay, chỉ mới tìm thấy đồng phân có cấu trúc như trên trong tự nhiên.

1.21. (+)-Mandelic acid có độ quay cực riêng (specific rotation) là +158. Xác định độ quay cực riêng đo được (observed specific rotation) của các hỗn hợp sau:

a) 25% (-)-Mandelic acid và 75% (+)-Mandelic acid

Đây là hỗn hợp dư 50% (+)-Mandelic acid, hay có độ tinh khiết quang học 50% ee.

Sử dụng công thức tính độ tinh khiết quang học của hỗn hợp một đôi đối quang:

Độ tinh khiết quang học = Độ quay cực riêng đo được / Độ quay cực riêng của đồng phân tinh khiết = 0.5

Từ đó tính được độ quay cực riêng đo được của hỗn hợp nói trên là +79

b) 50% (-)-Mandelic acid và 50% (+)-Mandelic acid

Đây là hỗn hợp racemic, do đó có độ quay cực riêng đo được của hỗn hợp là 0

c) 75% (-)-Mandelic acid và 25% (+)-Mandelic acid

Đây là hỗn hợp dư 50% (-)-Mandelic acid, do đó sẽ có độ quay cực riêng đo được là -79

1.22. Hòa tan 10 ml dung dịch đồng phân *R* của một đôi đối quang có nồng độ 0.10 M với 30 ml dung dịch đồng phân *S* của đôi đối quang này với nồng độ 0.10 M. Độ quay cực riêng đo được của hỗn hợp này là +4.8. Hãy xác định độ quay cực riêng của các đồng phân tinh khiết nói trên.

Số mmol đồng phân *R* trong hỗn hợp sẽ là 10 x 0.10 = 1 mmol

Số mmol đồng phân *S* trong hỗn hợp sẽ là 30 x 0.10 = 3 mmol

1 mmol đồng phân *S* kết hợp với 1 mmol đồng phân *R* hình thành hỗn hợp racemic, và do đó sẽ còn dư 2 mmol đồng phân *S*. Độ tinh khiết quang học của hỗn hợp là 2 / 4 = 50% ee.

Sử dụng công thức tính độ tinh khiết quang học của hỗn hợp một đôi đối quang:

Độ tinh khiết quang học = Độ quay cực riêng đo được / Độ quay cực riêng của đồng phân tinh khiết = 0.5

Từ đó tính được độ quay cực riêng của đồng phân tinh khiết là +9.6, nghĩa là đồng phân *S* có độ quay cực riêng là +9.6 và đồng phân *R* có độ quay cực riêng là -9.6.

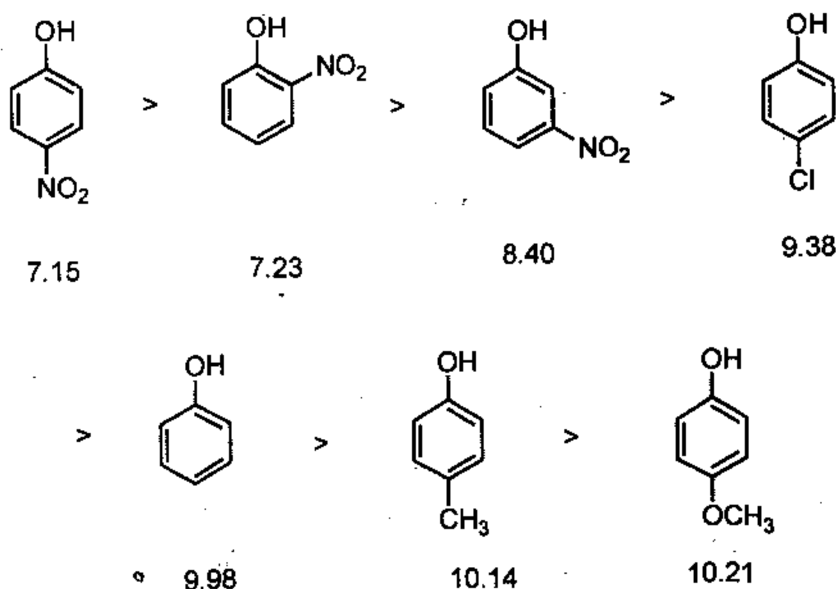
1.23. Naproxen, một hoạt chất kháng viêm không chứa steroid, có độ quay cực riêng là +66. Một sản phẩm thuốc thương mại là hỗn hợp của đôi đối quang có độ tinh khiết quang học của (+)-naproxen là 97% ee. Naproxen có cấu hình tuyệt đối là *R* hay *S*? Hãy xác định thành phần phần trăm của từng đồng phân tinh khiết có mặt trong sản phẩm nói trên.

Dấu của độ quay cực riêng và cấu hình tuyệt đối không có mối tương quan với nhau. Do đó không thể xác định được cấu hình tuyệt đối của naproxen chỉ với thông tin độ quay cực riêng nói trên.

Sản phẩm thuốc thương mại có độ tinh khiết quang học của (+)-naproxen là 97% ee, nghĩa là sản phẩm này chứa 97% (+)-naproxen và 3% là hỗn hợp racemic của (+)-naproxen và (-)-naproxen. Do đó, sản phẩm này chứa 98.5% (+)-naproxen và 1.5% (-)-naproxen.

1.24. So sánh và giải thích tính acid của các hợp chất sau đây:

a) Tính acid được sắp xếp theo trật tự sau, kèm theo các giá trị pKa:



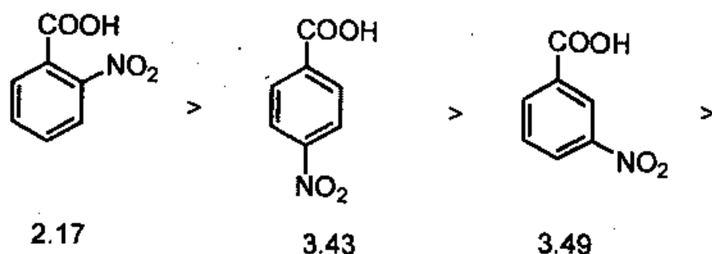
- Các nhóm thế hút điện tử sẽ làm tăng tính acid của phenol, và ngược lại các nhóm thế đẩy điện tử làm giảm tính acid của phenol.

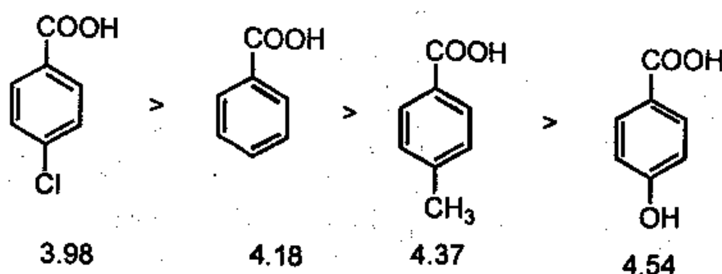
- Đối với nhóm thế $-NO_2$, khi ở vị trí *para* và *ortho* so với nhóm –OH, sẽ có hiệu ứng hút điện tử -C và –I lên nhóm –OH. Tuy nhiên, đồng phân *ortho* có khả năng hình thành liên kết hydrogen nội phân tử giữa nhóm $-NO_2$ và nhóm –OH với vòng sáu cạnh hình thành tương đối bền, làm giảm khả năng phân ly H^+ tự do so với đồng phân *para*. Nhóm $-NO_2$ ở vị trí *meta* tác động chủ yếu lên nhóm –OH chỉ bằng hiệu ứng hút điện tử -I do hệ liên hợp từ $-NO_2$ đến –OH trong trường hợp này bị gián đoạn. Do đó, tác động hút điện tử của nhóm $-NO_2$ lên nhóm –OH ở đồng phân *meta* yếu nhất, kéo theo tính acid yếu nhất trong ba đồng phân.

- Nhóm –Cl ở vị trí *para* tác động lên nhóm –OH bằng hai hiệu ứng hút điện tử theo –I và đẩy điện tử theo +C. Trong đó ảnh hưởng hút điện tử của –I mạnh hơn. Do đó tính acid mạnh hơn trường hợp phenol. Tuy nhiên, tác dụng hút điện tử của –Cl vẫn yếu hơn $-NO_2$ nên tính acid trong trường hợp này vẫn yếu hơn các phenol chứa nhóm $-NO_2$.

- Nhóm $-CH_3$ ở vị trí *para* tác động lên nhóm –OH bằng hiệu ứng đẩy điện tử +I và +H. Nhóm $-OCH_3$ ở vị trí para tác động lên nhóm –OH bằng hiệu ứng đẩy điện tử +C và hiệu ứng hút điện tử -I do độ âm điện của oxygen lớn hơn carbon và hydrogen. Trong đó tác động của hiệu ứng +C lên nhóm –OH mạnh hơn các hiệu ứng khác. Do đó phenol mang nhóm thế $-OCH_3$ ở vị trí *para* cho tính acid yếu nhất trong các trường hợp đang xét.

b) Tính acid được sắp xếp theo trật tự sau, kèm theo các giá trị pKa:



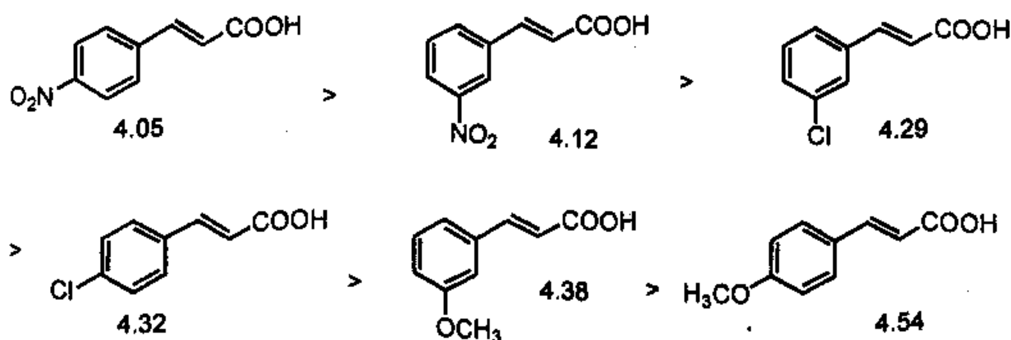


- Tương tự như trên, các nhóm thế hút điện tử sẽ làm tăng tính acid và nhóm thế đẩy điện tử sẽ làm giảm tính acid.

- Đối với nhóm thế -NO_2, khi ở vị trí *para* và *ortho* so với nhóm –COOH, sẽ có hiệu ứng hút điện tử -C và –I lên nhóm –COOH. Trong đồng phân *meta,* nhóm –NO_2 tác động lên nhóm –COOH chủ yếu bằng hiệu ứng –I. Do đó, đồng phân *meta* có tính acid yếu nhất trong ba đồng phân. Cần lưu ý, khác với trường hợp các đồng phân của nitrophenol, liên kết hydrogen giữa nhóm –NO_2 và nhóm –COOH trong đồng phân *ortho* ở đây hầu như không đáng kể. Hiệu ứng –C của nhóm –NO_2 lên nhóm –COOH ở cả hai đồng phân *ortho* và *para* sẽ giống nhau. Hiệu ứng –I của nhóm –NO_2 ở vị trí *ortho* lớn hơn do mạch carbon ngắn hơn. Vì vậy, tính acid của đồng phân *ortho* lớn hơn đồng phân *para*.

- Các trường hợp khác giải thích tương tự như câu a), trong đó ảnh hưởng đẩy điện tử của nhóm –OH lên nhóm –COOH theo +C mạnh hơn hiệu ứng +H và +I của nhóm –CH_3, làm giảm tính acid mạnh hơn. Nhóm –Cl mặc dù có hiệu ứng +C và –I lên nhóm –COOH nhưng vẫn là nhóm hút điện tử nên làm tăng tính acid so với benzoic acid, mặc dù vẫn yếu hơn trường hợp chứa nhóm –NO_2.

c) Tính acid được sắp xếp theo trật tự sau, kèm theo các giá trị pKa:



- Tương tự như trên, các nhóm thế hút điện tử sẽ làm tăng tính acid và nhóm thế đẩy điện tử sẽ làm giảm tính acid. Nhóm –COOH liên hợp với nhân thơm, nên ảnh hưởng của các nhóm thế trên vòng benzene lên tính acid cũng gần như tương tự trường hợp benzoic acid.

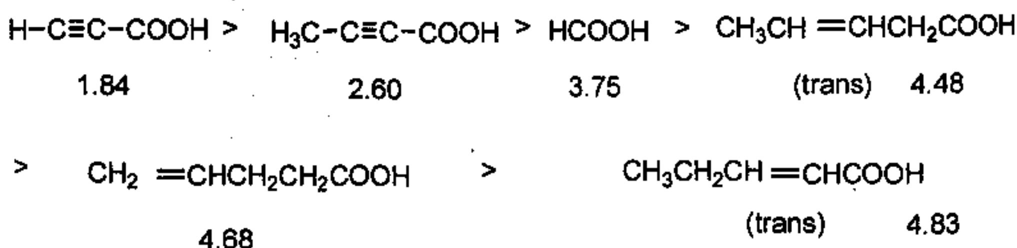
- Nhóm –NO_2 ở vị trí *para* tác động lên nhóm –COOH theo hiệu ứng hút điện tử -C và –I, trong khi ở vị trí *meta* chỉ có ảnh hưởng chủ yếu của hiệu ứng –I do hệ liên hợp từ -NO_2 đến –COOH bị gián đoạn. Do đó tính acid của đồng phân *para* cao hơn.

- Nhóm –Cl ở vị trí *para* tác động lên nhóm –COOH theo hiệu ứng hút điện tử –I và đẩy điện tử +C, trong khi ở vị trí *meta* chỉ có ảnh hưởng chủ yếu của hiệu ứng –I do hệ liên hợp từ -Cl đến –COOH bị gián đoạn. Bên cạnh đó, hiệu ứng hút điện tử -I của nhóm –Cl ở vị trí *meta* sẽ mạnh hơn do mạch carbon ngắn hơn. Vì vậy tính acid của đồng phân *meta* lớn hơn, mặc dù vẫn yếu hơn các dẫn xuất chứa $–NO_2$.

- Nhóm $–OCH_3$ ở vị trí *para* tác động lên nhóm –COOH theo hiệu ứng hút điện tử –I và đẩy điện tử +C, trong khi ở vị trí *meta* chỉ có ảnh hưởng chủ yếu của hiệu ứng –I do hệ liên hợp từ $-OCH_3$ đến –COOH bị gián đoạn. Ở đồng phân *para*, nhóm $–OCH_3$ chủ yếu thể hiện tính đẩy điện tử lên nhóm –COOH do hiệu ứng +C tác động mạnh hơn hiệu ứng -I, nên tính acid tương ứng sẽ yếu nhất.

1.25. So sánh và giải thích tính acid của các hợp chất sau đây:

a) Tính acid được sắp xếp theo trật tự sau, kèm theo các giá trị pKa:

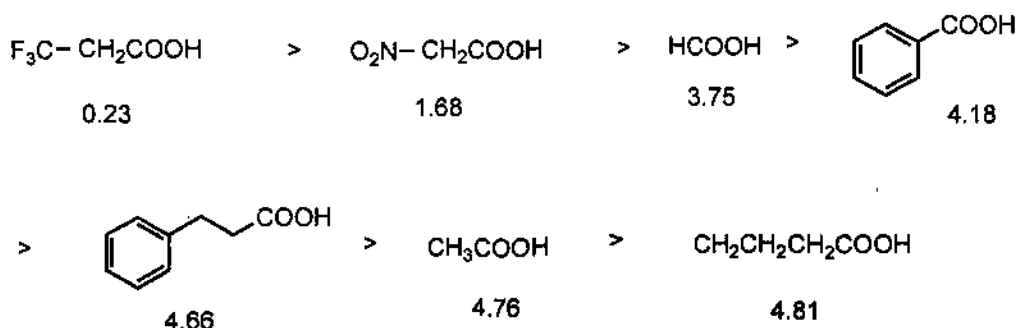


- Acid chứa liên kết ba trong phân tử dù ở vị trí α,β so với nhóm COOH cũng làm tăng mạnh tính acid của nhóm –COOH. Trong trường hợp này, nguyên tử carbon của liên kết C≡C ở trạng thái lai hóa sp thể hiện hiệu ứng hút điện tử -I mạnh hơn so với các nguyên tử carbon khác. Bên cạnh đó, trong hai liên kết π của liên kết ba này, chỉ có một liên kết π tham gia vào hệ liên hợp với liên kết đôi C=O trong nhóm –COOH. Liên kết π còn lại không tham gia vào hệ liên hợp này do các orbital p vuông góc với các orbital của hệ liên hợp nói trên. Do đó, hai acid chứa liên kết ba có tính acid mạnh nhất. Trong đó, acid thứ hai chứa nhóm $–CH_3$ đẩy điện tử làm giảm tính acid so với trường hợp đầu tiên.

- Thay nguyên tử hydrogen trong HCOOH bằng các gốc alkyl khác nhau sẽ làm giảm tính acid. Trong đó, gốc alkyl chứa các liên kết đôi C=C có khả năng hút điện tử theo hiệu ứng –I, sẽ làm tăng tính acid.

Liên kết đôi C=C càng ở xa nhóm –COOH, tác dụng của hiệu ứng –I càng yếu đi, tính acid sẽ giảm dần. Tuy nhiên, nếu liên kết đôi C=C ở vị trí α,β so với nhóm –COOH, liên kết đôi này sẽ tham gia hình thành hệ liên hợp với liên kết đôi C=O. Lúc đó, liên kết đôi C=C sẽ cho điện tử vào liên kết đôi C=O theo hiệu ứng +C. kết quả là tính acid sẽ yếu đi so với trường hợp liên kết đôi C=C cách xa nhóm –COOH khoảng 2 – 3 liên kết.

b) Tính acid được sắp xếp theo trật tự sau, kèm theo các giá trị pKa:

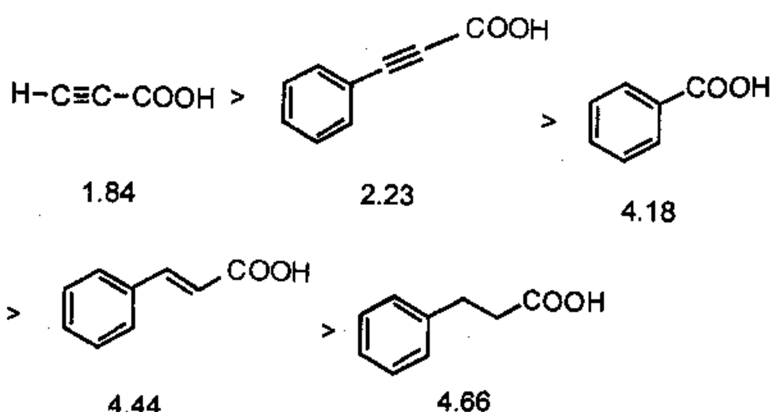


- Khi thay thế nguyên tử hydrogen trong HCOOH bằng các nhóm –CH_2CF_3 hay –CH_2NO_2, tính acid tăng lên do các nhóm thế này hút điện tử mạnh theo hiệu ứng –I với nhóm –CF_3 và –NO_2 chỉ cách xa nhóm –COOH một nguyên tử carbon. Trong đó, khả năng hút điện tử của nhóm –CF_3 mạnh hơn nhóm –NO_2, do đó tính acid tương ứng sẽ mạnh hơn.

- Khi thay thế nguyên tử hydrogen trong HCOOH bằng gốc phenyl, có hiệu ứng hút điện tử theo –I và đẩy điện tử theo +C, sẽ làm giảm tính acid do tác dụng đẩy điện tử của gốc phenyl tác động mạnh hơn hiệu ứng hút điện tử. Khi gốc phenyl cách xa nhóm –COOH hai nguyên tử carbon trở lên, tác dụng hút điện tử của hiệu ứng –I từ gốc phenyl lên nhóm –COOH giảm mạnh, do đó tính acid của $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ yếu hơn C_6H_5COOH.

- Tuy nhiên, tính acid của $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ vẫn mạnh hơn CH_3COOH và cả trường hợp CH_3CH_2COOH (pKa = 4.87) do hiệu ứng hút điện tử của gốc phenyl vẫn còn tác dụng. Thay thế nguyên tử hydrogen trong CH_3COOH bằng các gốc alkyl đẩy điện tử theo hiệu ứng +I sẽ làm giảm tính acid.

c) Tính acid được sắp xếp theo trật tự sau, kèm theo các giá trị pKa:

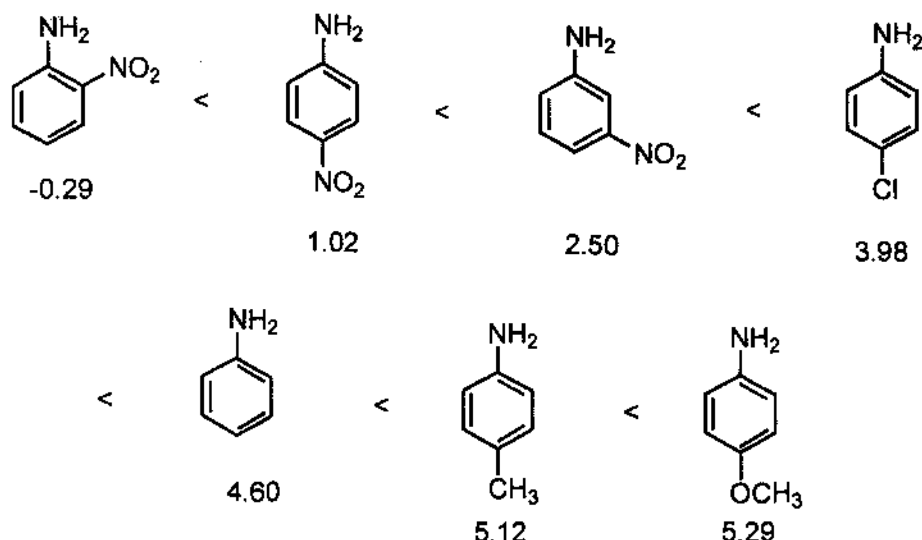


- Giải thích tương tự như trên, các acid chứa liên kết ba trong phân tử dù ở vị trí α,β so với nhóm COOH cũng làm tăng mạnh tính acid của nhóm –COOH. HCCOOH do đó có tính acid mạnh nhất. Thay nguyên tử hydrogen bằng nhóm phenyl, có hiệu ứng cho điện tử +C vào hệ liên hợp với liên kết C≡C và C=O, sẽ làm cho tính acid giảm xuống. Mặc dù gốc phenyl có hiệu ứng hút điện tử theo hiệu ứng –I nhưng tác dụng của hiệu ứng +C sẽ mạnh hơn trong trường hợp này.

- Benzoic acid do không có các nhóm hút điện tử liên kết với nhóm –COOH như hai trường hợp nói trên nên sẽ có tính acid yếu hơn các acid có liên kết ba C≡C. Tuy nhiên, tác dụng hút điện tử theo hiệu ứng –I vẫn có tác dụng lên nhóm –COOH, nên tính acid của benzoic acid mạnh hơn các trường hợp nhóm phenyl cách xa nhóm –COOH. Trường hợp phenylacetic acid, gốc alkyl liên kết trực tiếp với nhóm –COOH đẩy điện tử sẽ làm giảm tính acid so với các trường hợp khác. Bên cạnh đó, trong các acid có hệ liên hợp gắn với nhóm –COOH, sau khi phân ly thành proton H^+ và anion, anion sẽ bền hơn do điện tích âm được giải toả trên toàn bộ hệ liên hợp, nên cũng sẽ góp phần làm tăng tính acid so với trường hợp các gốc alkyl no liên kết trực tiếp với nhóm –COOH.

1.26. So sánh và giải thích tính base của các hợp chất sau đây:

a) Tính base được sắp xếp theo trật tự sau, kèm theo các giá trị pKa của acid liên hợp tương ứng:



- Các nhóm thế hút điện tử làm giảm mật độ điện tử trên nguyên tử nitrogen, sẽ làm giảm tính base của amine. Ngược lại, các nhóm thế đẩy điện tử sẽ làm tăng mật độ điện tử trên nguyên tử nitrogen, tính base của amine tương ứng sẽ tăng lên. Do đó, các nhóm thế hút điện tử có mặt trên nhân thơm như $-NO_2$, Cl làm giảm tính base của aniline, các nhóm thế đẩy điện tử như $-CH_3$, $-OCH_3$ làm tăng tính base cho aniline.

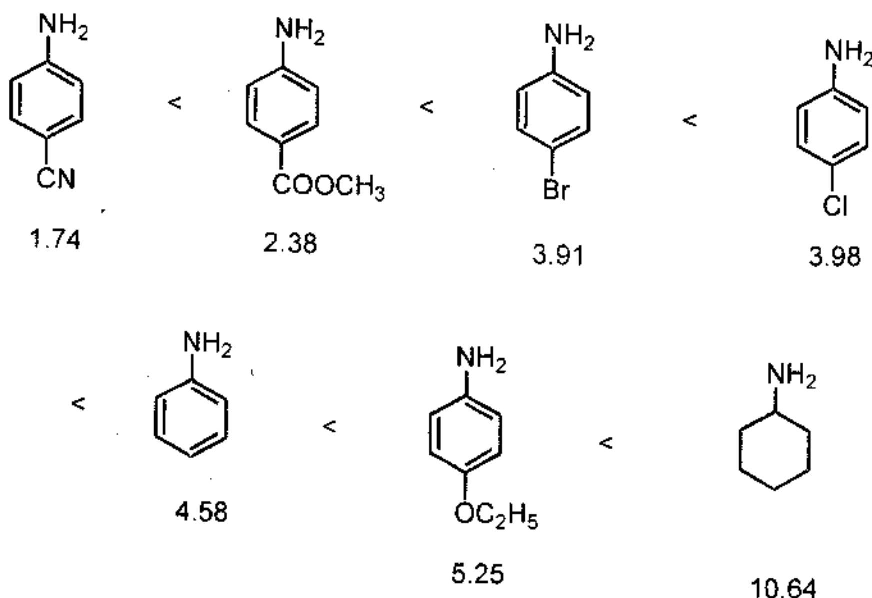
- Trong các hợp chất chứa nhóm $-NO_2$, nhóm $-NO_2$ khi ở vị trí *ortho* và *para* sẽ tác động lên nhóm $-NH_2$ bằng các hiệu ứng hút điện tử -I và –C. Trong khi nhóm $-NO_2$ ở vị trí *meta* chủ yếu chỉ tác động lên nhóm $-NH_2$ bằng hiệu ứng –I do hệ liên hợp từ nhóm $-NO_2$ đến $-NH_2$ bị gián đoạn. Vì vậy, trong ba đồng phân, đồng phân *meta* có tính base mạnh nhất. Ảnh hưởng của hiệu ứng –C của nhóm $-NO_2$ ở cả hai vị trí *ortho* và *para* lên nhóm $-NH_2$ hầu như giống nhau, tuy nhiên hiệu ứng –I ở vị trí *ortho* mạnh hơn do mạch carbon ngắn hơn. Vì vậy, đồng phân *ortho* có tính acid yếu nhất.

- Nhóm –Cl ở vị trí *para* tác động lên nhóm $-NH_2$ bằng hiệu ứng hút điện tử theo –I và đẩy điện tử theo +C, trong đó hiệu ứng hút điện tử tác động mạnh hơn. Tuy nhiên, khả năng hút điện tử của –Cl yếu hơn nhóm $-NO_2$. Vì vậy, tính base tương ứng mạnh hơn, tuy nhiên vẫn yếu hơn aniline.

- Nhóm $-CH_3$ ở vị trí *para* đẩy điện tử lên nhóm $-NH_2$ theo hiệu ứng +H và +I. Nhóm $-OCH_3$ tác động lên nhóm $-NH_2$ theo hiệu ứng đẩy điện tử +C và hút điện tử -I, trong đó hiệu ứng +C tác động mạnh hơn. Thông thường trong những trường hợp này, tác động của hiệu ứng

liên hợp mạnh hơn hiệu ứng siêu liên hợp và cảm ứng. Kết quả là tính base của dẫn xuất tương ứng mạnh hơn.

b) Tính base được sắp xếp theo trật tự sau, kèm theo các giá trị pKa của acid liên hợp tương ứng:

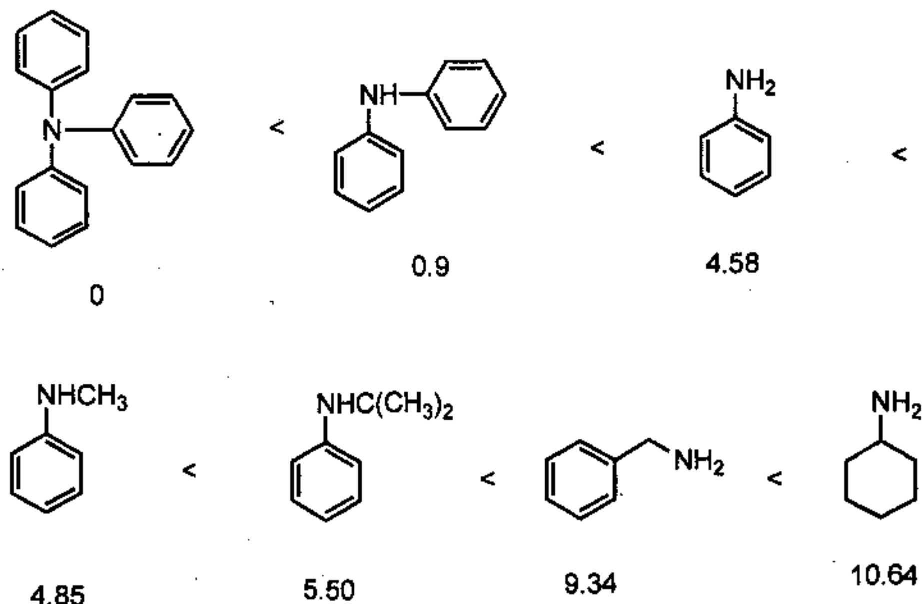


- Tương tự như trên, các nhóm thế hút điện tử làm giảm mật độ điện tử trên nguyên tử nitrogen, sẽ làm giảm tính base của amine. Ngược lại, các nhóm thế đẩy điện tử sẽ làm tăng mật độ điện tử trên nguyên tử nitrogen, tính base của amine tương ứng sẽ tăng lên. Các nhóm chức như –CN, $-COOCH_3$, –Br, –Cl có hiệu ứng tổng cộng là hút điện tử nên làm giảm tính base của aniline.

- Trường hợp nhóm thế -Cl và –Br, đều có hiệu ứng hút điện tử theo –I và đẩy điện tử theo +C lên nhóm $-NH_2$. Sự khác biệt về hiệu ứng –I giữa hai nhóm thế này lên nhóm $-NH_2$ không khác nhau nhiều do mạch carbon tương đối dài. Trong khi đó, tác động của hiệu ứng +C từ nhóm –Cl lên nhóm $-NH_2$ mạnh hơn và không thay đổi theo mạch carbon liên hợp. Do đó, tính base của dẫn xuất chứa –Cl từ aniline lớn hơn.

- Nhóm $-OC_2H_5$ tác động lên nhóm $-NH_2$ bằng hiệu ứng hút điện tử -I và hiệu ứng đẩy điện tử +C. Trong đó tác động của +C mạnh hơn, làm tăng tính base của aniline. Tuy nhiên, tính base của tất cả dẫn xuất từ aniline đều yếu hơn cyclohexylamine hay các base không thơm khác. Do nhóm $-NH_2$ khi liên kết với nhân thơm đều cho điện tử vào nhân thơm theo hiệu ứng +C. Trong khi các gốc alkyl hay cycloalkyl khi liên kết với nhóm $-NH_2$ đều đẩy điện tử lên nhóm này theo hiệu ứng +I.

c) Tính base được sắp xếp theo trật tự sau, kèm theo các giá trị pKa của acid liên hợp tương ứng:



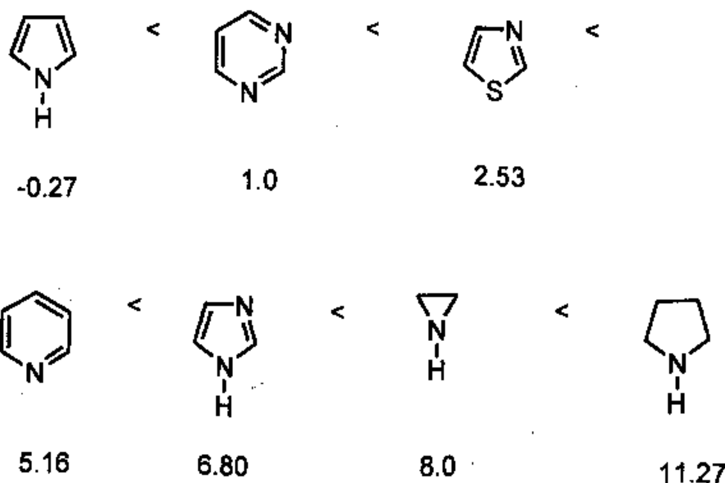
- Cách so sánh và giải thích tính base trong trường hợp này cũng tương tự như các trường hợp nói trên. Nguyên tử nitrogen khi liên kết trực tiếp với các gốc phenyl đều cho điện tử vào vòng thơm theo hiệu ứng +C. Càng nhiều gốc phenyl, mật độ điện tử trên nguyên tử nitrogen càng giảm và tính base tương ứng càng giảm. Triphenylamine hầu như không có tính base, diphenylmine có tính base yếu hơn aniline.

- Khi thay thế nguyên tử hydrogen trên nhóm $-NH_2$ của aniline bằng các gốc alkyl, vốn có hiệu ứng đẩy điện tử theo +I nên sẽ làm tăng tính base so với aniline. Trong đó, khả năng đẩy điện tử của nhóm isopropyl mạnh hơn nhóm methyl, kết quả là tính base của *N*-isopropylaniline mạnh hơn so với N-methylaniline.

- Tất cả các trường hợp nói trên đều có tính base yếu hơn trường hợp nguyên tử nitrogen không liên kết trực tiếp với nhân thơm. Nguyên tử nitrogen của benzylamine và cyclohexylamine không cho điện tử vào nhân thơm theo hiệu ứng +C như những dẫn xuất của aniline, nên có tính base tương ứng mạnh hơn. Trong đó, gốc phenyl trong benzylamine có khả năng hút điện tử theo hiệu ứng –I, làm giảm mật độ điện tử trên nguyên tử nitrogen và do đó tính base của benzylamine yếu hơn trường hợp cyclohexylamine.

1.27. So sánh và giải thích tính base của các hợp chất sau đây:

a) Tính base được sắp xếp theo trật tự sau, kèm theo các giá trị pKa của acid liên hợp tương ứng:



- Tương tự như những trường hợp khác, mật độ điện tử trên nguyên tử nitrogen càng lớn thì tính base sẽ càng lớn. Đôi điện tử p trên nguyên tử nitrogen trong pyrol đã tham gia vào hệ liên hợp của nhân thơm dị vòng, không còn ở dạng tự do như các amine thông thường, do đó pyrol hầu như không có tính base (pKa = -0.27). Trường hợp pyrimidine, đôi điện tử tự do trên nguyên tử nitrogen thể hiện tính base. Tuy nhiên, do nguyên tử nitrogen thứ hai có hiệu ứng hút điện tử mạnh nên mặc dù tính base của pyrimidine mạnh hơn pyrol, nhưng vẫn yếu hơn những trường hợp khác.

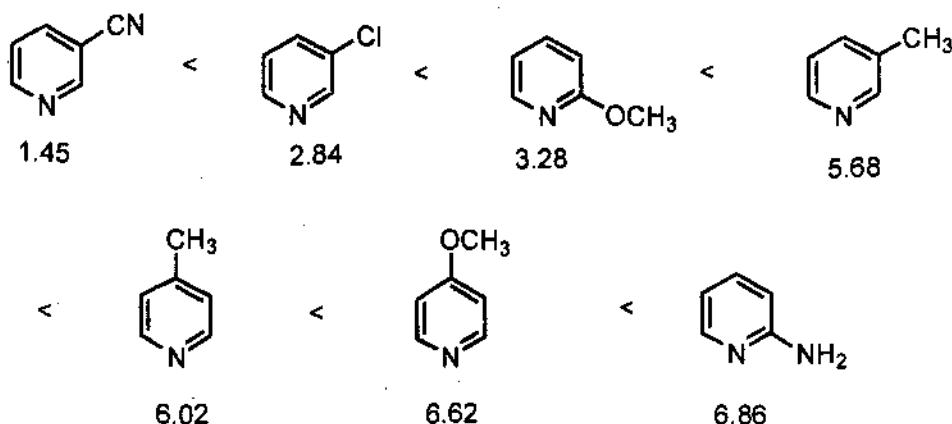
- Trường hợp thiazole, đôi điện tử tự do trên nguyên tử nitrogen không tham gia vào hệ liên hợp của nhân thơm dị vòng. Đôi điện tử này phân bố trên orbital p vuông góc với các orbital của hệ liên hợp. Nguyên tử lưu huỳnh có đôi điện tử tự do tham gia vào hệ liên hợp. Do đó tính base của thiazole (pKa = 2.53) mạnh hơn trường hợp pyrimidine. Tuy nhiên, do nguyên tử lưu huỳnh có mặt trong phân tử hút điện tử mạnh, làm giảm mật độ điện tử trên nguyên tử nitrogen so với trường hợp pyridine, nên tính base của thiazole yếu hơn pyridine.

- Trường hợp pyridine, tương tự như thiazole, đôi điện tử tự do trên nguyên tử nitrogen không tham gia vào hệ liên hợp, nên nguyên tử nitrogen vẫn còn thể hiện tính base. Trường hợp imidazole, đôi điện tử chưa liên kết của nguyên tử nitrogen ở vị trí liên kết –NH- tham gia vào hệ liên hợp của nhân thơm dị vòng nên không còn tính base. Tính base thể hiện trên nguyên tử nitrogen ở vị trí –N=. Nguyên tử nitrogen

thứ nhất cho hiệu ứng +C làm tăng cường thêm mật độ điện tử trên nguyên tử nitrogen thứ hai và làm tính base tương ứng tăng lên (pKa = 6.80).

- Cả ba trường hợp thiazole, pyridine và imidazole nói trên, nguyên tử nitrogen thể hiện tính base cho phân tử liên kết với những nguyên tử carbon ở trạng thái lai hóa sp^2 có hiệu ứng hút điện tử nên tính base của chúng đều nhỏ hơn các amine no. Ở các amine no, các gốc alkyl hay cycloalkyl có hiệu ứng đẩy điện tử càng mạnh, tính base sẽ càng lớn.

b) Tính base được sắp xếp theo trật tự sau, kèm theo các giá trị pKa của acid liên hợp tương ứng:



- Cũng tương tự như những trường hợp khác, mật độ điện tử trên nguyên tử nitrogen càng lớn thì tính base sẽ càng lớn. Các nhóm thế hút điện tử làm giảm mật độ điện tử trên nguyên tử nitrogen và do đó làm giảm tính base. Các nhóm thế đẩy điện tử sẽ làm tăng tính base. Các nhóm thế như –CN, -Cl hút điện tử mạnh, trong đó hiệu ứng –I của –CN tác dụng lên nguyên tử nitrogen mạnh hơn, do đó tính base của dẫn xuất chứa nhóm –CN từ pyridine sẽ yếu nhất.

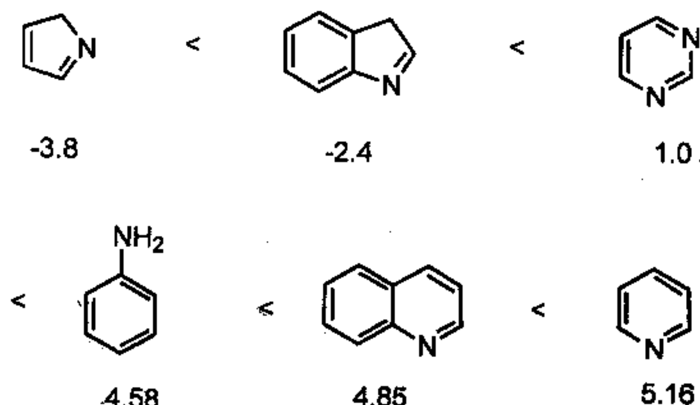
- Nhóm $-OCH_3$ tác dụng lên nguyên tử nitrogen bằng các hiệu ứng +C và –I. Trong trường hợp này, nhóm $-OCH_3$ ở vị trí α, gần với nguyên tử nitrogen. Do đó, hiệu ứng –I thể hiện khả năng hút điện tử mạnh lên nguyên tử nitrogen. Tính base của trường hợp này yếu hơn cả pyridine, tuy nhiên vẫn yếu hơn trường hợp dẫn xuất từ pyridine chứa nhóm –Cl.

- Các trường hợp còn lại chứa nhóm thế đẩy điện tử trong nhân thơm nên sẽ cho tính base mạnh hơn. Nhóm $-NH_2$ đẩy điện tử vào nhân thơm theo hiệu ứng +C làm tăng tính base mạnh nhất. Ngoài ra, một phần

tính base cũng có được từ bản chất nhóm $-NH_2$. Nhóm $-OCH_3$ ở vị trí γ cho hiệu ứng +C và –I lên nguyên tử nitrogen, trong đó ảnh hưởng chủ yếu là hiệu ứng +C. Tính base của dẫn xuất chứa nhóm $-OCH_3$ ở vị trí γ mạnh hơn trường hợp vòng pyridine chứa nhóm $-CH_3$.

- Trường hợp vòng pyridine chứa nhóm thế $-CH_3$ ở vị trí β và γ, ảnh hưởng của nhóm CH_3 lên tính base tương tự như nhóm thế $-CH_3$ gắn vào vòng benzene ở vị trí lần lượt là *meta* và *para*. Tác dụng đẩy điện tử theo hiệu ứng siêu liên hợp của nhóm $-CH_3$ lên nguyên tử nitrogen không còn thể hiện đáng kể khi nhóm $-CH_3$ ở vị trí β. Do đó tính base tương ứng yếu hơn trường hợp nhóm CH_3 ở vị trí γ.

c) Tính base được sắp xếp theo trật tự sau, kèm theo các giá trị pKa của acid liên hợp tương ứng:



- Tính base của các hợp chất nói trên cũng được giải thích dựa trên mật độ điện tử trên nguyên tử nitrogen. Trường hợp *2H*-pyrrole, nguyên tử nitrogen liên kết trực tiếp với nguyên tử carbon ở trạng thái lai hoá sp^2 có hiệu ứng hút điện tử mạnh, nên có tính base yếu nhất. Trường hợp *3H*-indole, nguyên tử nitrogen cũng liên kết trực tiếp với nguyên tử carbon ở trạng thái lai hoá sp^2, tuy nhiên hệ liên hợp của vòng benzene làm tăng mật độ điện tử trên nguyên tử nitrogen so với trường hợp *2H*-pyrrole, nên sẽ có tính base mạnh hơn.

- Cả hai trường hợp nói trên, tính base của nitrogen rất yếu, hầu như không có tính base. Trường hợp pyrimidine, đôi điện tử tự do trên nguyên tử nitrogen thể hiện tính base do không tham gia vào hệ liên hợp. Tuy nhiên, do nguyên tử nitrogen thứ hai có hiệu ứng hút điện tử mạnh nên mặc dù tính base của pyrimidine mạnh hơn hai trường hợp nói trên, nhưng vẫn yếu hơn những trường hợp khác.

- Trong các trường hợp còn lại, pyridine có tính base mạnh nhất do đôi điện tử tự do trên nguyên tử nitrogen không tham gia vào hệ liên hợp của nhân thơm dị vòng và vẫn thể hiện tính base. Trong quinoline, mặc dù đôi điện tử tự do của nitrogen không tham gia vào hệ liên hợp, vòng benzene hút điện tử nên làm giảm tính base so với pyridine. Cả hai trường hợp này, tính base đều mạnh hơn aniline. Do đôi điện tử tự do trên nguyên tử nitrogen trong aniline đã tham gia vào hệ liên hợp với vòng benzene, làm tính base giảm mạnh.

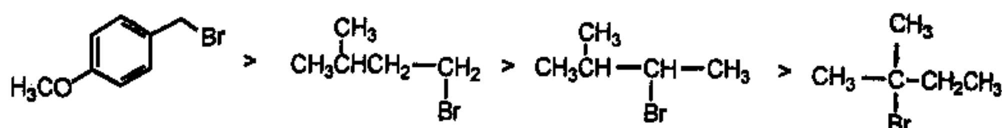
1.28. Lập bảng so sánh phản ứng thế ái nhân đơn phân tử và lưỡng phân tử giữa dẫn xuất alkyl halide (halogenua) với NaOH trong hỗn hợp ethanol và nước, dựa trên các tiêu chí sau đây:

Tiêu chí	S_N2	S_N1
Tính lập thể của phản ứng	Nghịch đảo cấu hình	Racemic hóa
Bậc phản ứng trong điều kiện phản ứng thông thường	Bậc 2	Bậc 1
Khả năng xảy ra sự chuyển vị	Không	Có
Tốc độ phản ứng tương đối giữa các dẫn xuất CH_3X, C_2H_5X, *iso*-C_3H_7X, *tert*-C_4H_9X	Me > Et > *i*-Pr > *t*-Bu	*t*-Bu > *i*-Pr > Et > Me
Tốc độ phản ứng tương đối giữa các dẫn xuất RCl, RBr, RI	RI > RBr > RCl	RI > RBr > RCl
Ảnh hưởng của nhiệt độ lên tốc độ phản ứng	Tốc độ phản ứng tăng	Tốc độ phản ứng tăng
Sự biến đổi tốc độ phản ứng trong điều kiện thông thường khi nồng độ [RX] tăng gấp đôi, các điều kiện khác không đổi	Tốc độ tăng gấp đôi	Tốc độ tăng gấp đôi
Sự biến đổi tốc độ phản ứng trong điều kiện thông thường khi nồng độ $[OH^-]$ tăng gấp đôi, các điều kiện khác không đổi	Tốc độ tăng gấp đôi	Tốc độ không bị ảnh hưởng

1.29. So sánh khả năng tham gia phản ứng thế ái nhân của các chất sau đây:

a) Khi phản ứng thực hiện trong điều kiện thế ái nhân lưỡng phân tử: 1-bromo-3-methylbutane, 2-bromo-2-methylbutane, 3-bromo-2-methylbutane, *p*-methoxybenzyl bromide.

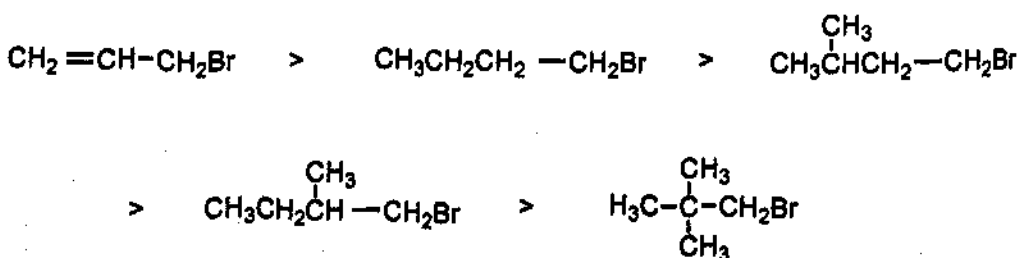
S_N2:



- Các dẫn xuất allyl và benzyl có khả năng tham gia phản ứng cả S_N1 và S_N2 tốt hơn những dẫn xuất khác, do cả carbocation trung gian (trong phản ứng S_N1) và trạng thái chuyển tiếp (trong phản ứng S_N2) đều được ổn định bởi hiệu ứng liên hợp +C của liên kết đôi C=C hay của vòng benzene.

- Phản ứng thực hiện trong điều kiện S_N2 thường chịu ảnh hưởng chủ yếu của hiệu ứng không gian. Giai đoạn quyết định tốc độ của phản ứng có sự tấn công của tác nhân ái nhân vào phía ngược lại với nhóm đi ra. Do đó, các dẫn xuất kiểu G-CH_2X tham gia phản ứng S_N2 càng chậm khi kích thước không gian của nhóm G càng lớn.

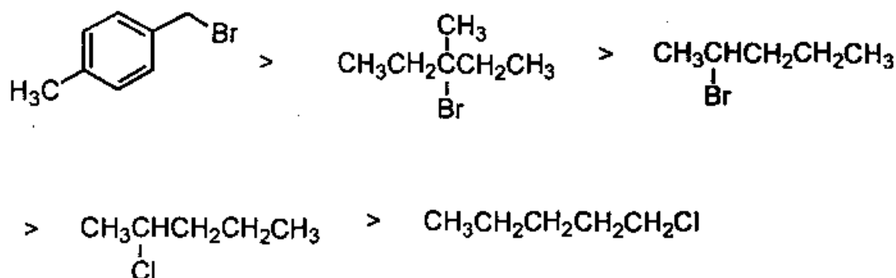
b) Khi phản ứng thực hiện trong điều kiện thế ái nhân lưỡng phân tử: 1-bromobutane, 1-bromo-2,2-dimethylpropane, 1-bromo-2-methylbutane, 1-bromo-3-methylbutane, allyl bromide. Giải thích tương tự như câu a), thứ tự giảm dần khả năng tham gia phản ứng thế ái nhân S_N2 của các chất này là:



c) Khi phản ứng thực hiện trong điều kiện thế ái nhân đơn phân tử: 2-bromopentane, 2-chloropentane, 1-chloropentane, 3-bromo-3-methylpentane, *p*-methylbenzyl bromide.

- Đối với phản ứng thực hiện trong điều kiện S_N1, giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng có sự hình thành carbocation trung gian. Các yếu tố làm bền hóa cation trung gian này sẽ làm tăng tốc độ phản ứng. Do đó, các dẫn xuất benzyl, allyl hay các dẫn xuất bậc ba thường cho phản ứng S_N1 dễ hơn các dẫn xuất khác. Dẫn xuất bậc một tham gia phản ứng S_N1 khó khăn nhất. Ngoài ra ở tất cả các phản ứng thế, dẫn

xuất chloro kém hoạt động hơn dẫn xuất bromo. Vì vậy, thứ tự giảm dần khả năng tham gia phản ứng thế ái nhân S_N1 của các chất này là:

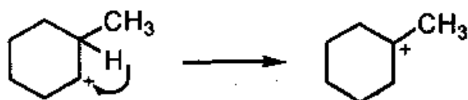


1.30. Dẫn xuất alkyl hay cycloalkyl halide nào dưới đây khi tham gia phản ứng thế ái nhân, cho sản phẩm thế theo S_N1 khác với sản phẩm thế theo S_N2:

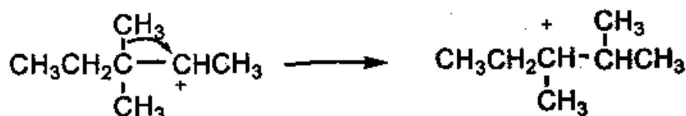
a) Sản phẩm của phản ứng S_N1 khác với sản phẩm từ S_N2 do phản ứng thế ái nhân lưỡng phân tử không xảy ra chuyển vị, bộ khung carbon không thay đổi trong quá trình phản ứng. Tuy nhiên, phản ứng thế ái nhân đơn phân tử có khả năng xảy ra sự chuyển vị, do sản phẩm trung gian là carbocation có xu hướng chuyển vị thành carbocation bền hơn dưới tác dụng của hiệu ứng siêu liên hợp.



b) Tương tự như trên, phản ứng S_N1 xảy ra sự chuyển vị của carbocation trung gian, hình thành carbocation bền hơn. Do đó, sản phẩm của phản ứng S_N1 khác với sản phẩm từ phản ứng S_N2.



c) Tương tự như trên, phản ứng S_N1 xảy ra sự chuyển vị nhóm methyl của carbocation trung gian, hình thành carbocation bền hơn. Do đó, sản phẩm của phản ứng S_N1 khác với sản phẩm từ phản ứng S_N2.



d) Ở trường hợp này, cấu hình của nguyên tử carbon bất đối xứng C-Cl chưa được nói rõ. Nếu cấu hình ở C-Cl được xác định rõ, phản ứng S_N2 sẽ hình thành một sản phẩm có cấu hình ngược với cấu hình nguyên liệu ban đầu. Trong khi đó, phản ứng S_N1 xảy ra sẽ hình thành hai sản phẩm, một có cấu hình tương tự nguyên liệu ban đầu, và một có cấu hình ngược với cấu hình ban đầu.

e) Tương tự như câu a), b), c), sản phẩm của phản ứng S_N1 khác với sản phẩm từ phản ứng S_N2 do carbocation trung gian từ phản ứng S_N1 xảy ra sự chuyển vị, hình thành cation bền hơn.



f) Trường hợp này sản phẩm của phản ứng S_N1 và S_N2 giống nhau do không xảy ra sự chuyển vị một carbocation đã bền. Tuy nhiên, cần phải khẳng định rằng phản ứng S_N2 của dẫn xuất này xảy ra rất chậm do ảnh hưởng của hiệu ứng không gian.

1.31. Dự đoán phản ứng nào trong các cặp phản ứng sau đây cho tỷ lệ sản phẩm thế / phản ứng tách loại cao hơn:

a) Xử lý $CH_3CHBrCH_3$ với I^- hoặc Cl^-: Xử lý với I^- sẽ cho tỷ lệ sản phẩm thế / tách loại cao hơn do I^- có tính ái nhân mạnh hơn so với Cl^-.

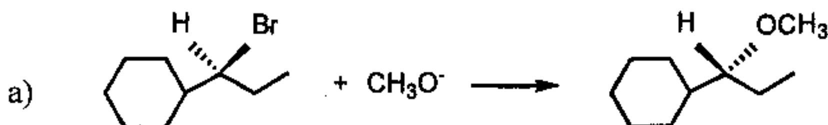
b) Xử lý $CH_3CHBrCH_3$ với CH_3S^- hoặc CH_3O^-: Xử lý với CH_3S^- cho tỷ lệ sản phẩm thế / tách loại cao hơn do có tính ái nhân mạnh hơn CH_3O^-. Bên cạnh đó, CH_3O^- có tính base mạnh hơn, sẽ làm tăng tốc độ phản ứng tách loại.

c) Gia nhiệt $(CH_3)_2CHCBr(CH_3)_2$ hoặc $CH_3CH_2CH_2CBr(CH_3)_2$ trong hỗn hợp ethanol / nước: $(CH_3)_2CHCBr(CH_3)_2$ dễ cho phản ứng tách loại hơn, nên tỷ lệ sản phẩm thế / tách loại của trường hợp $CH_3CH_2CH_2CBr(CH_3)_2$ sẽ cao hơn.

d) Gia nhiệt $C_6H_5CH_2CH_2Br$ hoặc $CH_3CH_2CH_2Br$ với $NaOCH_2CH_3$ trong ethanol: Tỷ lệ sản phẩm thế / tách loại của trường hợp $CH_3CH_2CH_2Br$ sẽ cao hơn do sản phẩm tách loại là alkene từ $C_6H_5CH_2CH_2Br$ bền hơn.

e) Gia nhiệt bromocyclohexane với $NaOCH_3$ trong methanol hoặc với $NaOC(CH_3)_3$ trong *tert*-butyl alcohol: Tỷ lệ sản phẩm thế / tách loại của trường hợp sử dụng $NaOCH_3$ sẽ cao hơn, do ít bị cản trở về mặt không gian hơn. Cần lưu ý là các điều kiện này dễ cho phản ứng tách loại HBr từ bromocyclohexane.

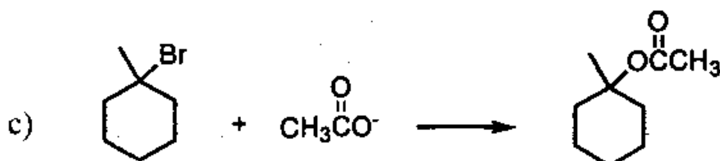
1.32. Trong các phản ứng sau đây, phản ứng nào có tốc độ tăng lên khi nồng độ của tác nhân ái nhân tăng lên:

a) 

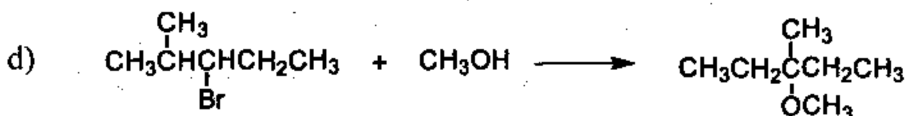
- Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2 do có sự nghịch đảo cấu hình, vì vậy tốc độ phản ứng sẽ tăng lên khi nồng độ tác nhân ái nhân tăng lên.

b) 

- Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2 do đây là dẫn xuất alkyl bromide bậc một, vì vậy tốc độ phản ứng sẽ tăng lên khi nồng độ tác nhân ái nhân tăng lên.

c) 

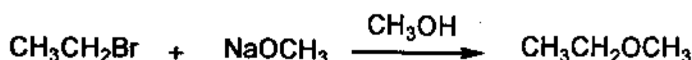
- Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 do đây là dẫn xuất alkyl bromide bậc ba, vì vậy tốc độ phản ứng sẽ không thay đổi đáng kể khi nồng độ tác nhân ái nhân tăng lên.

d) 

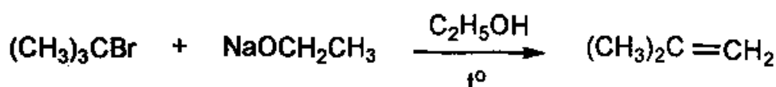
- Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N1 do có sự chuyển vị xảy ra, vì vậy tốc độ phản ứng sẽ không thay đổi đáng kể khi nồng độ tác nhân ái nhân tăng lên.

1.33. Xác định sản phẩm chính và loại cơ chế liên quan của các phản ứng sau đây:

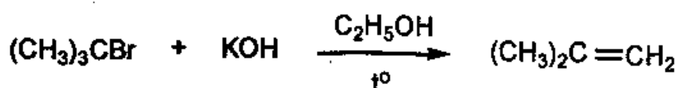
a) S_N2:



b) E2



c) E2

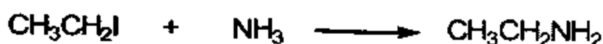


d) Phản ứng hầu như không xảy ra do bromobenzene rất kém hoạt động

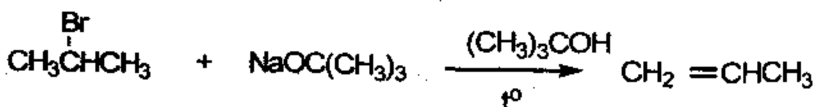
e) S_N2:



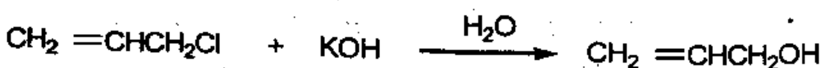
f) S_N2:



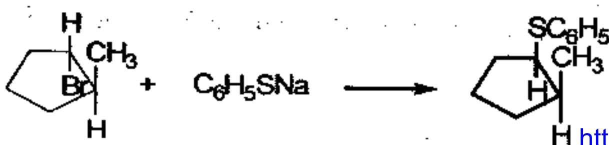
g) E2:



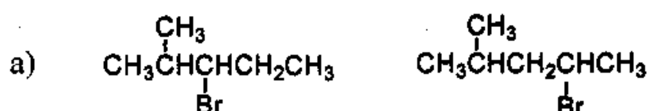
h) S_N1:



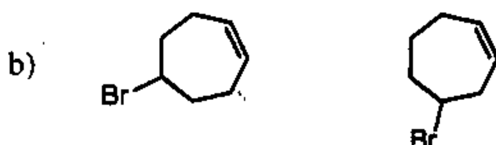
i) S_N2:



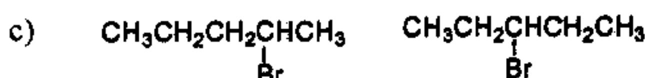
1.34. Dẫn xuất halide nào trong các cặp sau đây có khả năng tham gia phản ứng tách loại lưỡng phân tử dễ hơn:

a) 

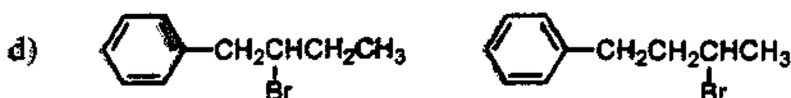
- Dẫn xuất thứ nhất có khả năng tham gia phản ứng tách loại E2 dễ hơn do sản phẩm alkene hình thành có liên kết đôi C=C liên kết với nhiều nhóm thế alkyl hơn.

b) 

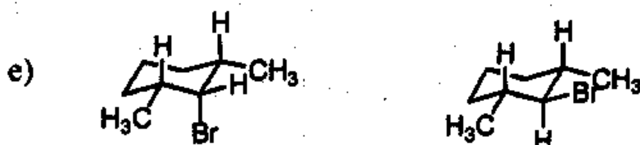
- Dẫn xuất thứ hai có khả năng tham gia phản ứng tách loại E2 dễ hơn do sản phẩm alkene tương ứng có liên kết đôi C=C mới hình thành liên hợp với liên kết đôi C=C đã có trong tác chất ban đầu.

c) 

- Dẫn xuất thứ hai có khả năng tham gia phản ứng tách loại E2 dễ hơn do có bốn nguyên tử hydrogen có khả năng tách ra cùng với nguyên tử bromine, hình thành sản phẩm có liên kết đôi C=C liên kết với nhiều nhóm alkyl. Trong khi đó, dẫn xuất thứ nhất chỉ có hai nguyên tử hydrogen như vậy. Tuy nhiên, sự khác biệt về khả năng phản ứng giữa hai dẫn xuất này không lớn như những trường hợp khác.

d) 

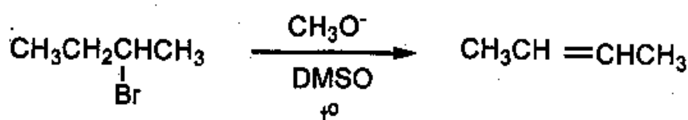
- Dẫn xuất thứ nhất có khả năng tham gia phản ứng tách loại E2 dễ hơn sản phẩm alkene tương ứng có liên kết đôi C=C mới hình thành liên hợp với nhân thơm. Sản phẩm từ phản ứng tách loại dẫn xuất thứ hai không cho sản phẩm liên hợp.

e) 

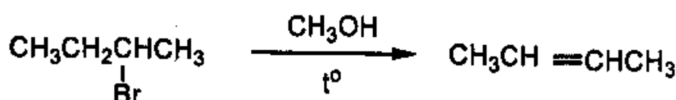
- Dẫn xuất thứ nhất có khả năng tham gia phản ứng tách loại E2 dễ hơn do nguyên tử bromine và hydrogen tách ra ở vị trí *anti / trans* với nhau. Dẫn xuất thứ hai không có khả năng tham gia phản ứng tách loại lưỡng phân tử, chỉ có thể tham gia phản ứng tách loại đơn phân tử, và phản ứng xảy ra chậm.

1.35. Khi cho các dẫn xuất sau đây tham gia phản ứng tách loại, phản ứng tách loại đơn phân tử hay lưỡng phân tử sẽ xảy ra. Xác định sản phẩm của phản ứng (chưa quan tâm đến các đồng phân lập thể).

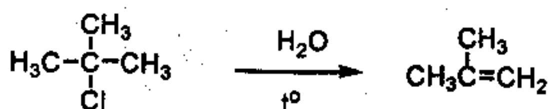
a) Phản ứng xảy ra chủ yếu theo cơ chế E2, do base mạnh được sử dụng trong dung môi phân cực không có proton:



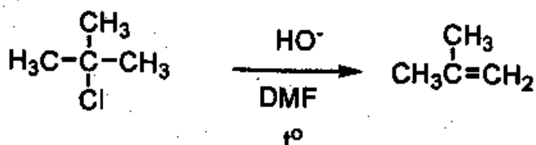
b) Phản ứng xảy ra chủ yếu theo cơ chế E1, do base yếu được sử dụng với dung môi phân cực có proton:



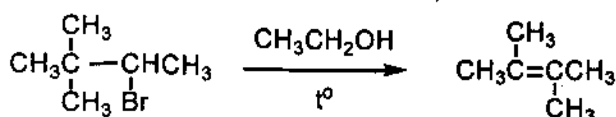
c) Phản ứng xảy ra chủ yếu theo cơ chế E1, do base yếu được sử dụng trong dung môi phân cực có proton:



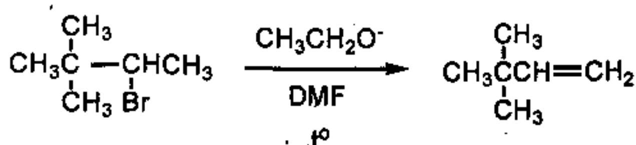
d) Phản ứng xảy ra chủ yếu theo cơ chế E2, do base mạnh được sử dụng trong dung môi phân cực không có proton:



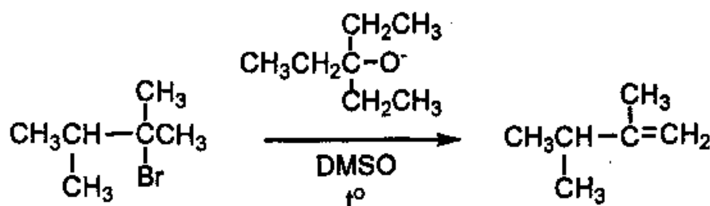
e) Phản ứng xảy ra chủ yếu theo cơ chế E1, do base yếu được sử dụng trong dung môi phân cực có proton. Phản ứng xảy ra đi qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian, thực hiện sự chuyển vị để hình thành cation bền hơn.



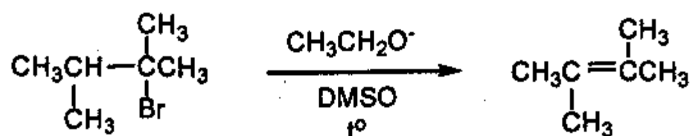
f) Phản ứng xảy ra chủ yếu theo cơ chế E2, do base mạnh được sử dụng trong dung môi phân cực không có proton. Mặc dù tác chất ban đầu giống câu e) nhưng sản phẩm khác nhau do phản ứng E2 không xảy ra sự chuyển vị.



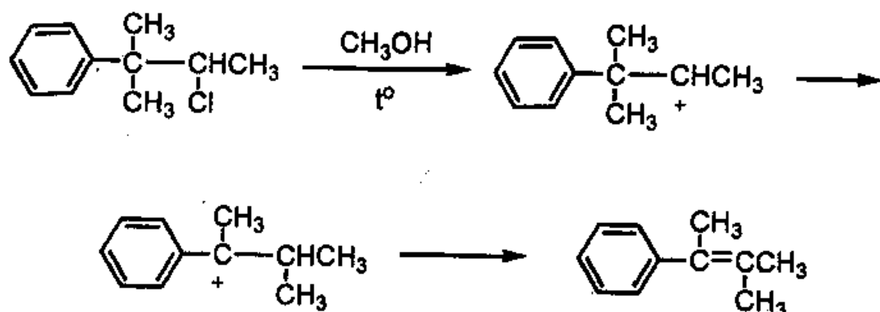
g) Phản ứng xảy ra chủ yếu theo cơ chế E2, do base mạnh được sử dụng trong dung môi phân cực không có proton. Tuy nhiên, base có cấu trúc không gian lớn, nên hình thành chủ yếu sản phẩm alkene đầu mạch.



h) Phản ứng xảy ra chủ yếu theo cơ chế E2, do base mạnh được sử dụng trong dung môi phân cực không có proton. Khác với trường hợp g), base có cấu trúc không gian không lớn, nên hình thành chủ yếu sản phẩm alkene có liên kết đôi C=C liên kết với nhiều nhóm thế.



i) Phản ứng xảy ra chủ yếu theo cơ chế E1, do không sử dụng base mạnh và môi trường phản ứng là dung môi phân cực có proton. Phản ứng có khả năng hình thành carbocation trung gian bền, sau khi chuyển vị thành cation họ benzyl.



1.36. Trong các dẫn xuất alkyl bromide sau đây, khi tham gia phản ứng với các điều kiện trình bày dưới đây, dẫn xuất nào sẽ cho chủ yếu là sản phẩm thế, chỉ có sản phẩm tách loại, cả sản phẩm thế và sản phẩm tách loại, hoặc không tham gia phản ứng:

a) Xử lý với methanol ở điều kiện thuận lợi cho S_N1 / E1

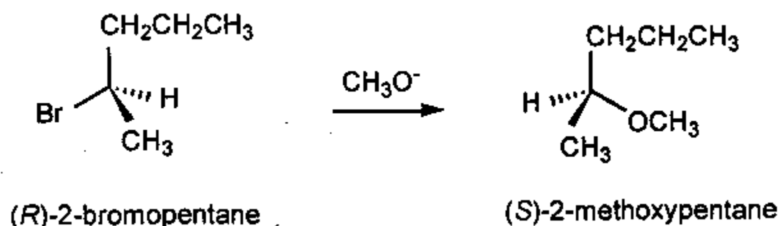
1. Bromobutane: không tham gia phản ứng
2. 1-Bromo-2-methylpropane: không tham gia phản ứng
3. 2-Bromobutane: cả sản phẩm thế và sản phẩm tách loại
4. 2-Bromo-2-methylpropane: cả sản phẩm thế và sản phẩm tách loại

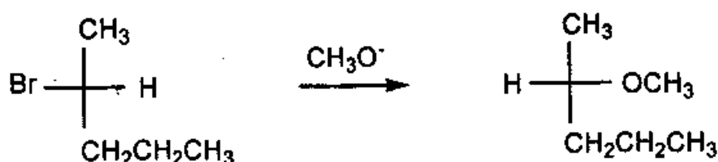
b) Xử lý với CH_3ONa ở điều kiện thuận lợi cho S_N2 / E2

1. Bromobutane: chủ yếu là phản ứng thế
2. 1-Bromo-2-methylpropane: cả phản ứng thế và phản ứng tách loại
3. 2-Bromobutane: cả phản ứng thế và phản ứng tách loại
4. 2-Bromo-2-methylpropane: chỉ có phản ứng tách loại

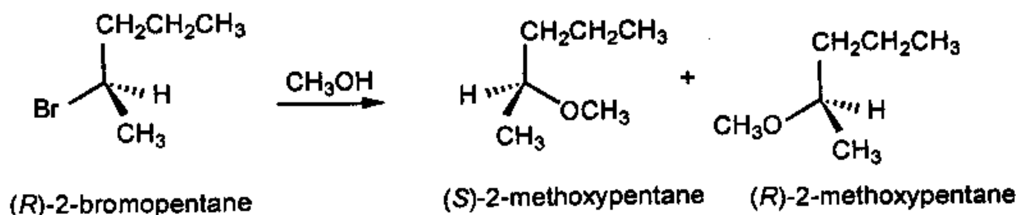
1.37. Sử dụng công thức không gian ba chiều hoặc công thức chiếu Fisher, viết phương trình phản ứng và xác định tất cả các đồng phân lập thể (nếu có) của sản phẩm từ các phản ứng thế sau đây:

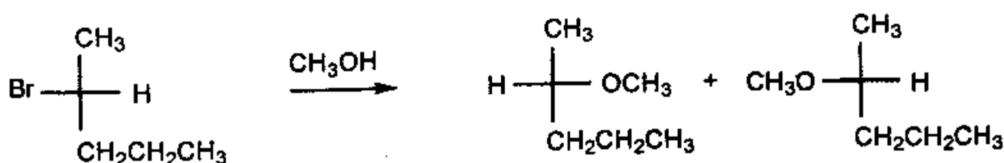
a) (*R*)-2-bromopentane + CH_3O^- ở nồng độ cao: phản ứng trong điều kiện này xảy ra theo cơ chế S_N2, xảy ra kèm theo sự nghịch đảo cấu hình.



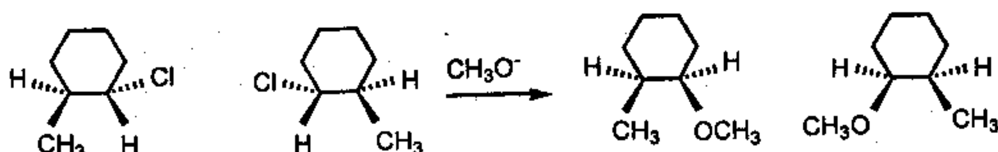


b) (*R*)-2-bromopentane + CH_3OH: phản ứng trong điều kiện này xảy ra theo cơ chế S_N1, xảy ra kèm theo hiện tượng *racemic* hóa sản phẩm (một phần hay toàn phần).

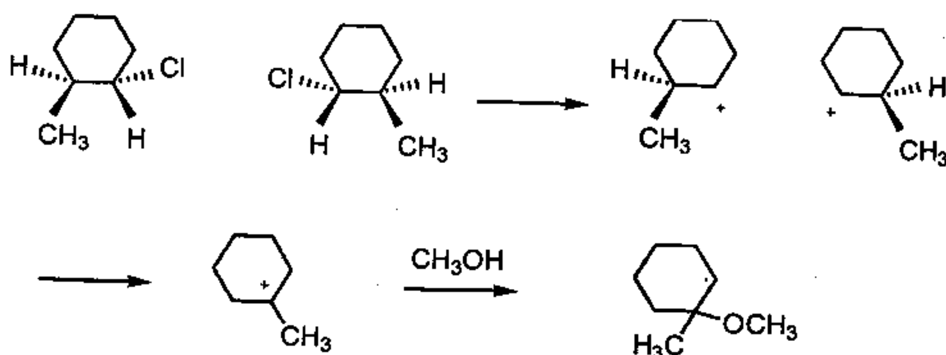




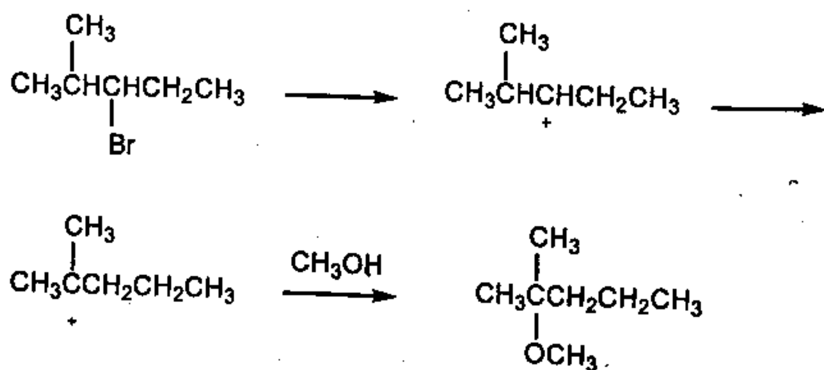
c) *trans*-1-chloro-2-methylcyclohexane + CH_3O^- ở nồng độ cao: chất này tồn tại dưới dạng một đôi đối quang. Phản ứng thế trong điều kiện này xảy ra theo cơ chế S_N2, trong đó tác nhân ái nhân tấn công về phía ngược lại so với nhóm thế đi ra. Sản phẩm cũng là một đôi đối quang tương ứng.



d) *trans*-1-chloro-2-methylcyclohexane + CH_3OH: phản ứng thế trong điều kiện này chủ yếu xảy ra theo cơ chế S_N1. Trung tâm lập thể bị mất trong quá trình phản ứng, do carbocation trung gian xảy ra sự chuyển vị thành cation bậc ba bền hơn. Phản ứng hình thành một sản phẩm duy nhất không có đồng phân lập thể.



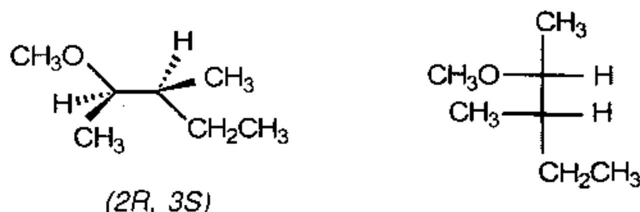
e) 3-bromo-2-methylpentane + CH_3OH: chất này tồn tại dưới dạng một đôi đối quang. Tuy nhiên, phản ứng thế xảy ra theo cơ chế S_N1 trong điều kiện này, hình thành carbocation trung gian. Trong đó, xảy ra sự chuyển vị làm mất trung tâm lập thể. Phản ứng hình thành một sản phẩm duy nhất không có đồng phân lập thể.



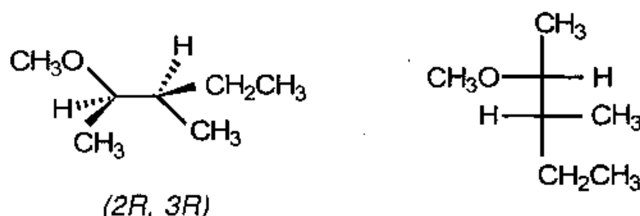
1.38. Xử lý các chất sau đây với dung dịch CH_3ONa đậm đặc trong dung môi DMSO ở nhiệt độ thường, xác định cấu hình tuyệt đối của các sản phẩm từ các phản ứng thế tương ứng:

- Các phản ứng thế trong điều kiện này xảy ra theo cơ chế S_N2, do đó cấu hình ở nguyên tử carbon xảy ra quá trình thế trong sản phẩm sẽ ngược với cấu hình tương ứng trong nguyên liệu ban đầu. Lưu ý cấu hình của nguyên tử carbon bất đối xứng không xảy ra quá trình thế vẫn không đổi.

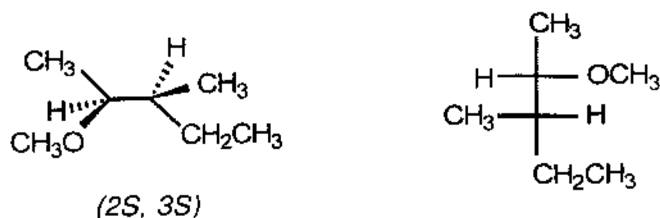
a) (*2S,3S*)-2-chloro-3-methylpentane, cho sản phẩm thế là:



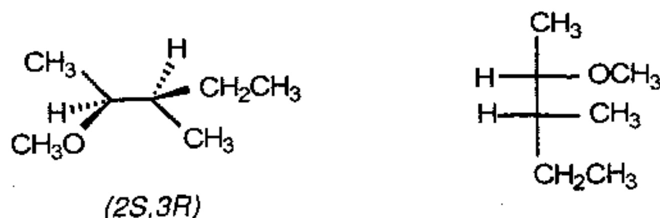
b) (*2S,3R*)-2-chloro-3-methylpentane, cho sản phẩm thế là:



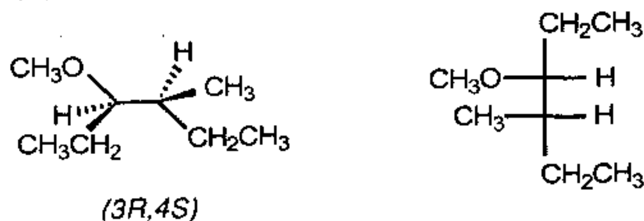
c) (*2R,3S*)-2-chloro-3-methylpentane, cho sản phẩm thế là:



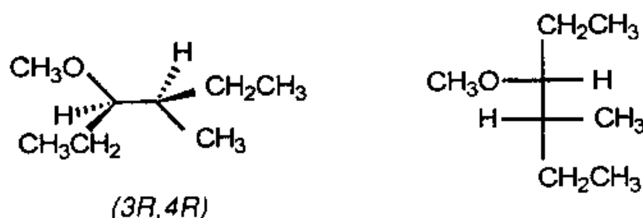
d) (*2R,3R*)-2-chloro-3-methylpentane, cho sản phẩm thế là:



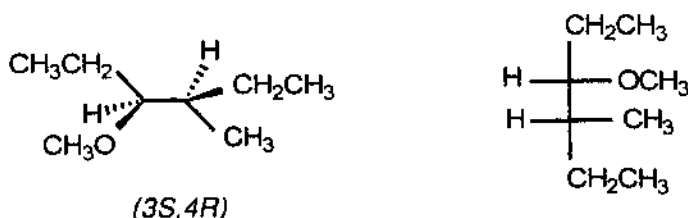
e) (*3S,4S*)-3-bromo-4-methylhexane, cho sản phẩm thế là:



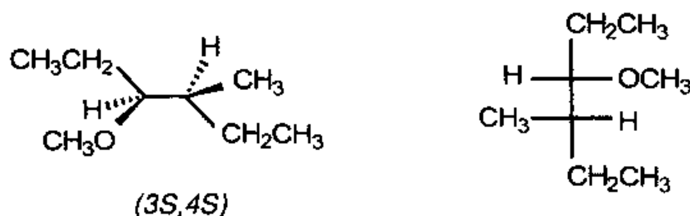
f) (*3S,4R*)-3-bromo-4-methylhexane, cho sản phẩm thế là:



g) (*3R,4R*)-3-bromo-4-methylhexane, cho sản phẩm thế là:



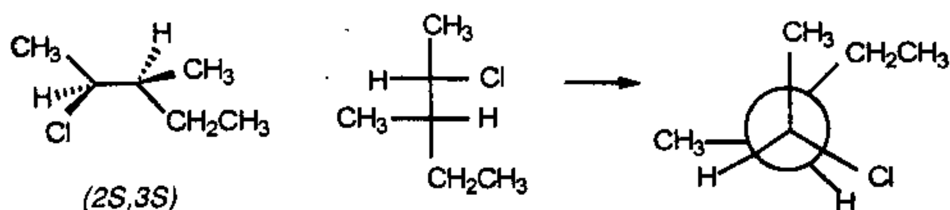
h) (*3R,4S*)-3-bromo-4-methylhexane, cho sản phẩm thế là:



1.39. Xử lý các chất sau đây với dung dịch CH_3ONa đậm đặc trong dung môi DMSO ở nhiệt độ cao, xác định đồng phân lập thể của sản phẩm chính từ các phản ứng tách loại tương ứng:

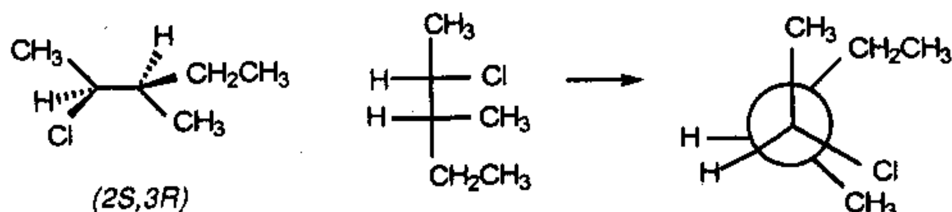
- Phản ứng tách loại trong điều kiện này xảy ra theo cơ chế tách loại E2. Nguyên tử carbon β chỉ chứa một nguyên tử hydrogen có thể tách ra nên cấu hình của tác chất sẽ quyết định tính lập thể của sản phẩm tách loại. Để xác định cấu hình của sản phẩm, cần sử dụng công thức không gian ba chiều hoặc công thức chiếu Newman, trong đó hai nguyên tử tách ra (Cl và H hoặc Br và H) phải ở vị trí anti với nhau. Nếu bắt đầu từ công thức chiếu Fisher, chuyển sang công thức Newman tương ứng ở dạng che khuất hoàn toàn, sau đó chuyển sang công thức Newman có hai nguyên tử tách ra ở dạng anti với nhau.

a) (*2S,3S*)-2-chloro-3-methylpentane



CH3
H
CH3
H
Cl
CH2CH3
anti
CH3O-
t°
CH3
CH3
H
CH2CH3

b) (*2S,3R*)-2-chloro-3-methylpentane



CH3
H
CH2CH3
H
Cl
CH3
anti
CH3O-
t°
H
CH3
CH3
CH2CH3

c) (*2R,3S*)-2-chloro-3-methylpentane

Cl, H, CH_3, CH_3, H, CH_2CH_3 (2R,3S)

CH_3; Cl — H; CH_3 — H; CH_2CH_3 → CH_3, CH_2CH_3, CH_3, Cl, H, H

→ CH_3, CH_2CH_3, H, Cl, H, CH_3, anti $\xrightarrow[t^o]{CH_3O^-}$ CH_3CH_2, CH_3, CH_3, H

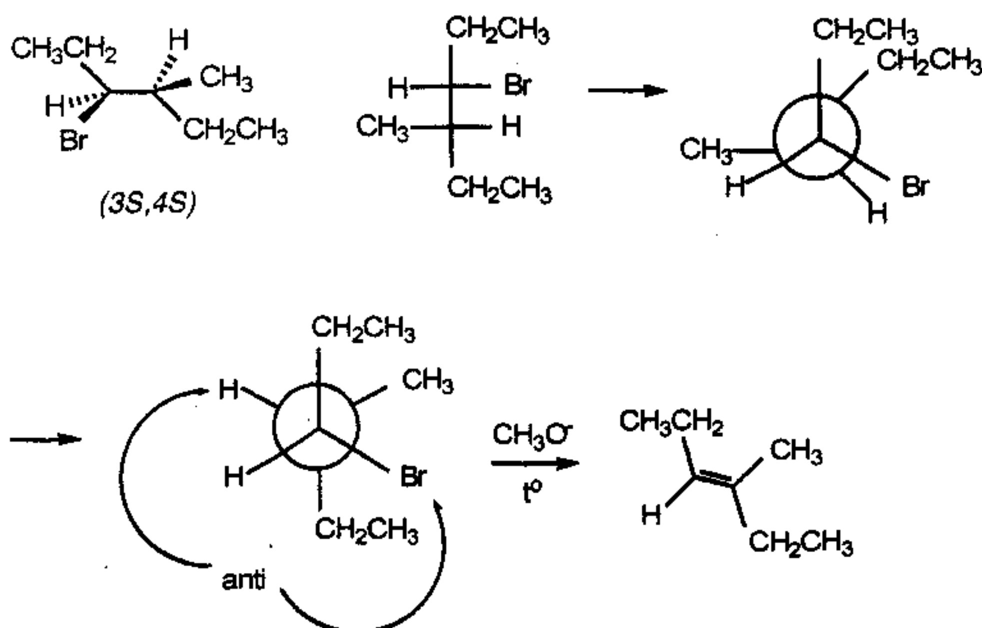
d) (*2R,3R*)-2-chloro-3-methylpentane

Cl, H, CH_3, H, CH_2CH_3, CH_3 (2R,3R)

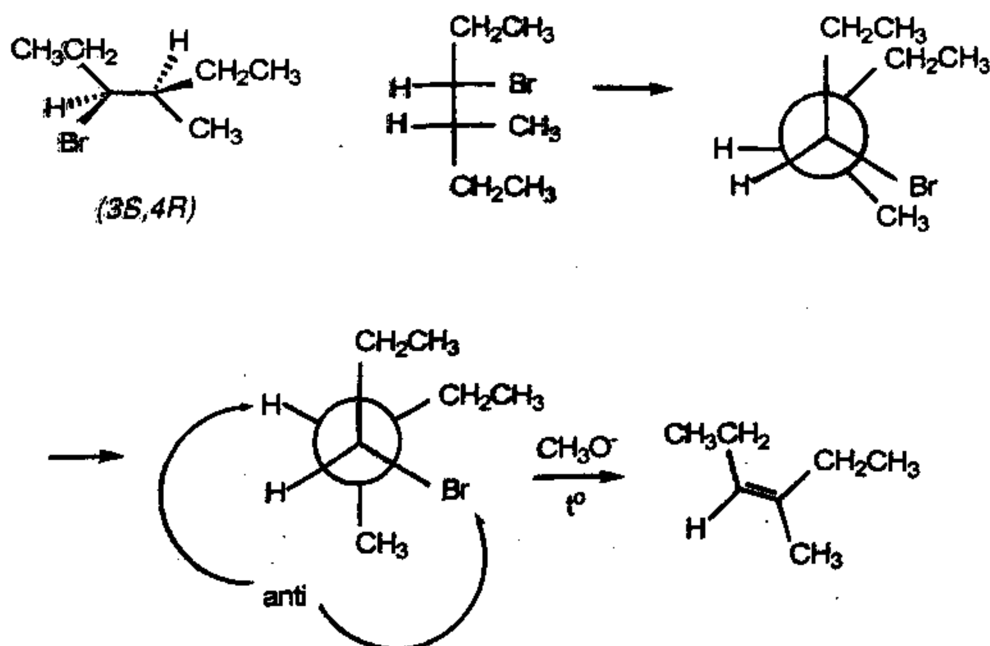
CH_3; Cl — H; H — CH_3; CH_2CH_3 → CH_3, CH_2CH_3, H, Cl, H, CH_3

→ CH_3, CH_3, H, Cl, H, CH_2CH_3, anti $\xrightarrow[t^o]{CH_3O^-}$ CH_3, CH_3, CH_3CH_2, H

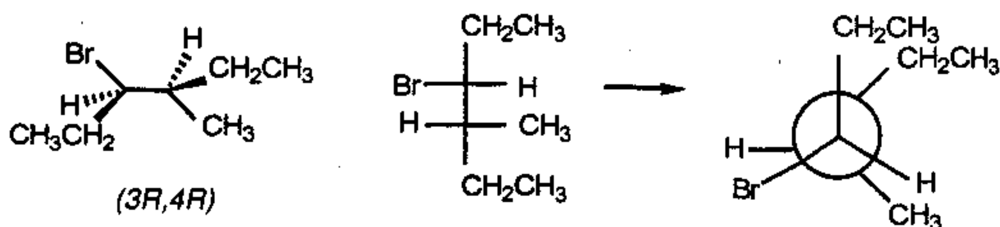
e) (*3S,4S*)-3-bromo-4-methylhexane

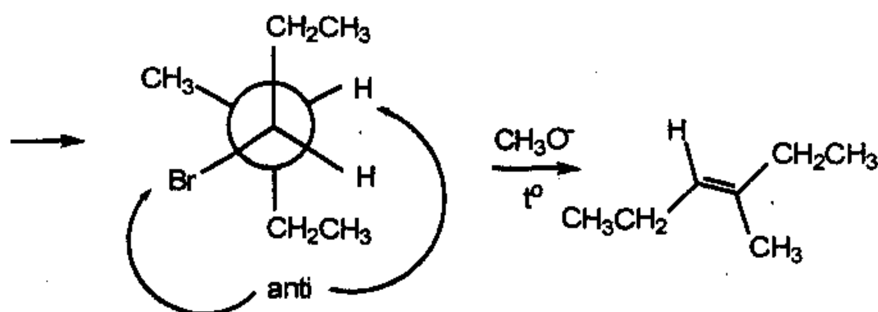


f) (*3S,4R*)-3-bromo-4-methylhexane

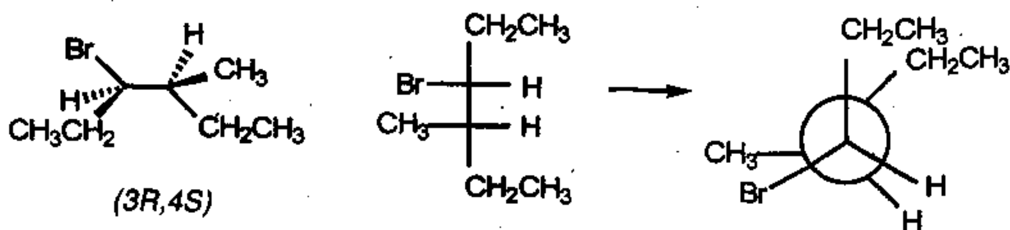


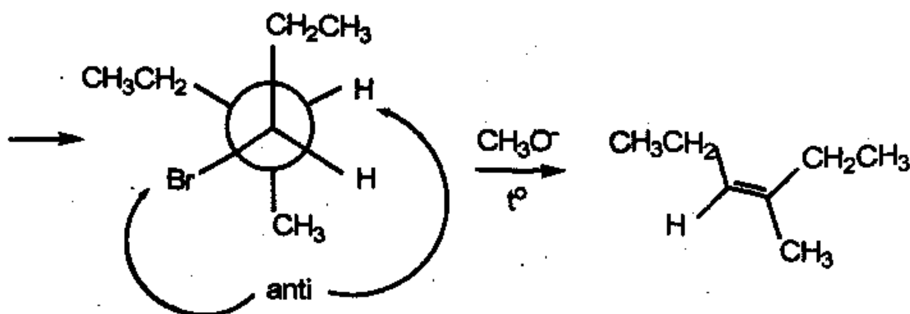
g) (*3R,4R*)-3-bromo-4-methylhexane





h) (*3R,4S*)-3-bromo-4-methylhexane



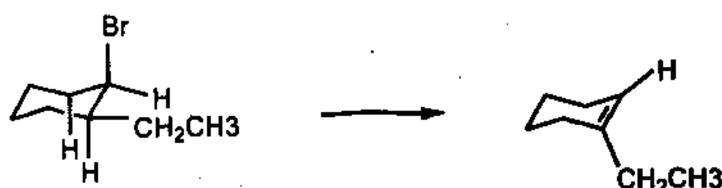


1.40. Giải thích các hiện tượng sau đây:

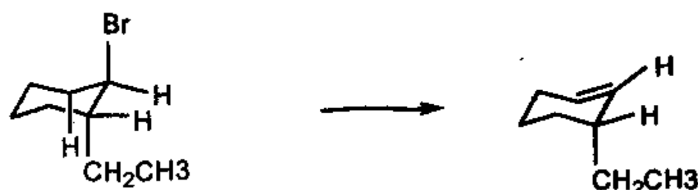
a) Đồng phân *cis*-1-bromo-2-ethylcyclohexane và đồng phân *trans*-1-bromo-2-ethylcyclohexane hình thành sản phẩm khác nhau khi tham gia phản ứng tách loại trong điều kiện lưỡng phân tử.

- Để phản ứng tách loại lưỡng phân tử xảy ra, hai nhóm thế đi ra ở hai nguyên tử carbon nằm cạnh nhau phải ở vị trí *axial*.

- Trong đồng phân *cis*, khi nguyên tử bromine ở vị trí axial, mỗi nguyên tử carbon β bên cạnh đều chứa một nguyên tử hydrogen ở vị trí *axial*, và đều có khả năng tách ra cùng với bromine. Trong đó, nguyên tử hydrogen ở vị trí carbon liên kết với nhóm ethyl sẽ tách ra dễ hơn, do sản phẩm cycloalkene bền hơn.

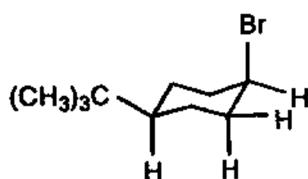


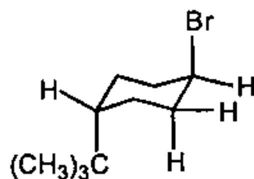
- Trong đồng phân *trans*, chỉ có một nguyên tử carbon β bên cạnh chứa hydrogen ở vị trí *axial*. Đó không phải là nguyên tử carbon chứa nhóm ethyl, hình thành sản phẩm cycloalkene khác với trường hợp đồng phân *cis* nói trên.



b) Đồng phân *cis*-1-bromo-4-*tert*-butylcyclohexane tham gia phản ứng tách loại lưỡng phân tử với tốc độ lớn hơn so với đồng phân *trans*-1-bromo-4-*tert*-butylcyclohexane.

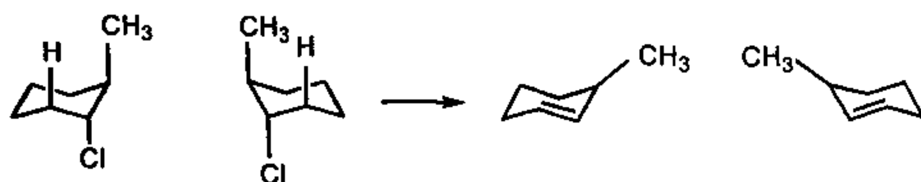
- Cũng tương tự như trên, để phản ứng tách loại lưỡng phân tử xảy ra, hai nhóm thế đi ra ở hai nguyên tử carbon nằm cạnh nhau phải ở vị trí *axial*. Khi nguyên tử bromine và hydrogen ở vị trí *axial*, nhóm thế lớn *tert*-butyl ở vị trí *equatorial* trong đồng phân *cis* và ở vị trí *axial* trong đồng phân *trans*. Trong đó, các dẫn xuất của cyclohexane tồn tại ở cấu dạng bền hơn khi nhóm thế lớn ở vị trí *equatorial*. Vì vậy, đồng phân *trans* tham gia phản ứng tách loại qua giai đoạn hình thành cấu dạng không bền, nên phản ứng xảy ra chậm hơn.



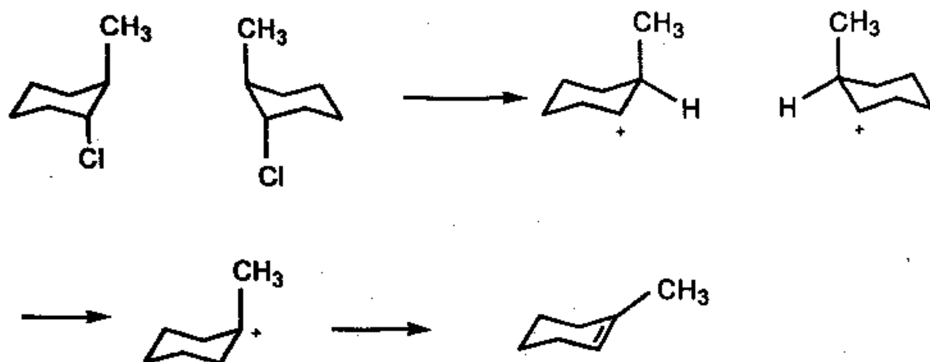


c) Đồng phân *trans*-1-chloro-2-methylcyclohexane hình thành hai sản phẩm cycloalkene trong điều kiện phản ứng tách loại lưỡng phân tử nhưng chỉ hình thành một sản phẩm cycloalkene duy nhất trong điều kiện tách loại đơn phân tử.

- Đồng phân này tồn tại dưới dạng một đôi đối quang. Khi tham gia phản ứng tách loại lưỡng phân tử, nguyên tử hydrogen tách ra cùng với chlorine khi cả hai ở vị trí *axial*. Nguyên tử hydrogen ở carbon chứa nhóm methyl không thể tách ra do không ở vị trí *axial*. Phản ứng hình thành sản phẩm cũng là một đôi đối quang.



- Khi tham gia phản ứng tách loại đơn phân tử, đôi đối quang hình thành hai carbocation. Trong đó xảy ra sự chuyển vị, và hình thành một carbocation duy nhất bền hơn. Do đó, phản ứng hình thành một sản phẩm duy nhất.

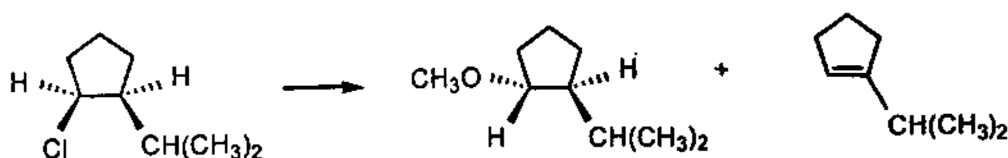


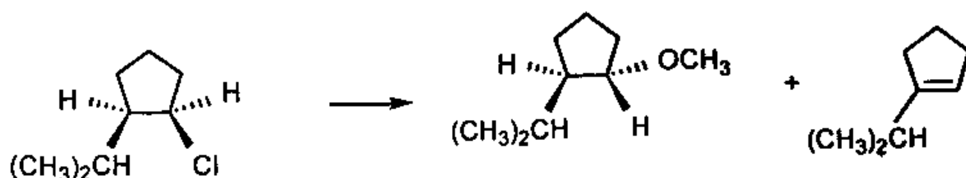
1.41. Xử lý 1-chloro-2-isopropylcyclopentane với CH_3ONa ở nồng độ cao trong DMSO:

a) Xác định đồng phân lập thể của tất cả các sản phẩm có thể hình thành khi bắt đầu bằng đồng phân *cis* và khi bắt đầu bằng đồng phân *trans*.

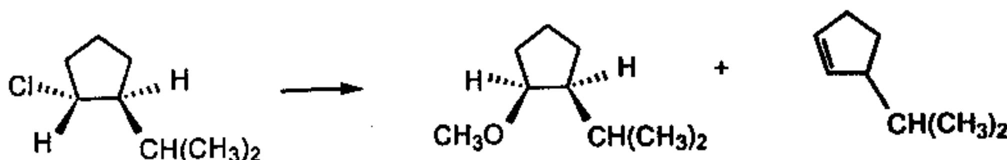
- Trong điều kiện này, có thể xảy ra phản ứng thế và phản ứng tách loại lưỡng phân tử. Cả đồng phân *cis* và đồng phân *trans* đều tồn tại dưới dạng một đôi đối quang, do đó mỗi đồng phân có khả năng hình thành bốn sản phẩm.

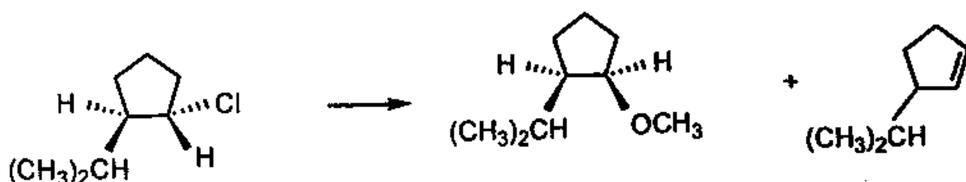
- Đối với đồng phân *cis*:





- Đối với đồng phân *trans*:





b) Hoạt tính quang học của các sản phẩm trong hai trường hợp khác nhau:

- Đối với sản phẩm từ đồng phân *cis*, chỉ có sản phẩm thế có hoạt tính quang học, sản phẩm tách loại không có hoạt tính quang học do không chứa nguyên tử carbon bất đối xứng.

- Đối với sản phẩm từ đồng phân *trans*, tất cả sản phẩm thế và sản phẩm tách loại đều có hoạt tính quang học, sản phẩm tách loại chứa một nguyên tử carbon bất đối xứng.

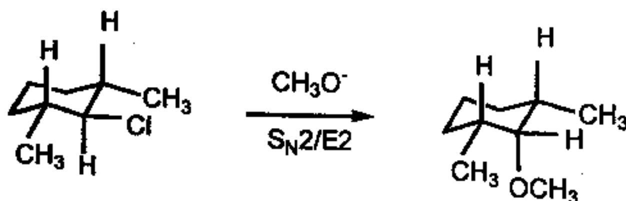
c) Đồng phân *cis* hay đồng phân *trans* tham gia phản ứng thế dễ hơn:

- Đối với phản ứng thế ái nhân lưỡng phân tử, tác nhân ái nhân tấn công vào hướng ngược với hướng đi ra của nhóm bị thế. Phản ứng này chịu ảnh hưởng nhiều bởi hiệu ứng không gian. Đồng phân cis tham gia phản ứng thế lưỡng phân tử dễ hơn, do nhóm thế đi vào ít bị cản trở về mặt không gian hơn.

d) Đồng phân *cis* hay đồng phân *trans* tham gia phản ứng tách loại dễ hơn:

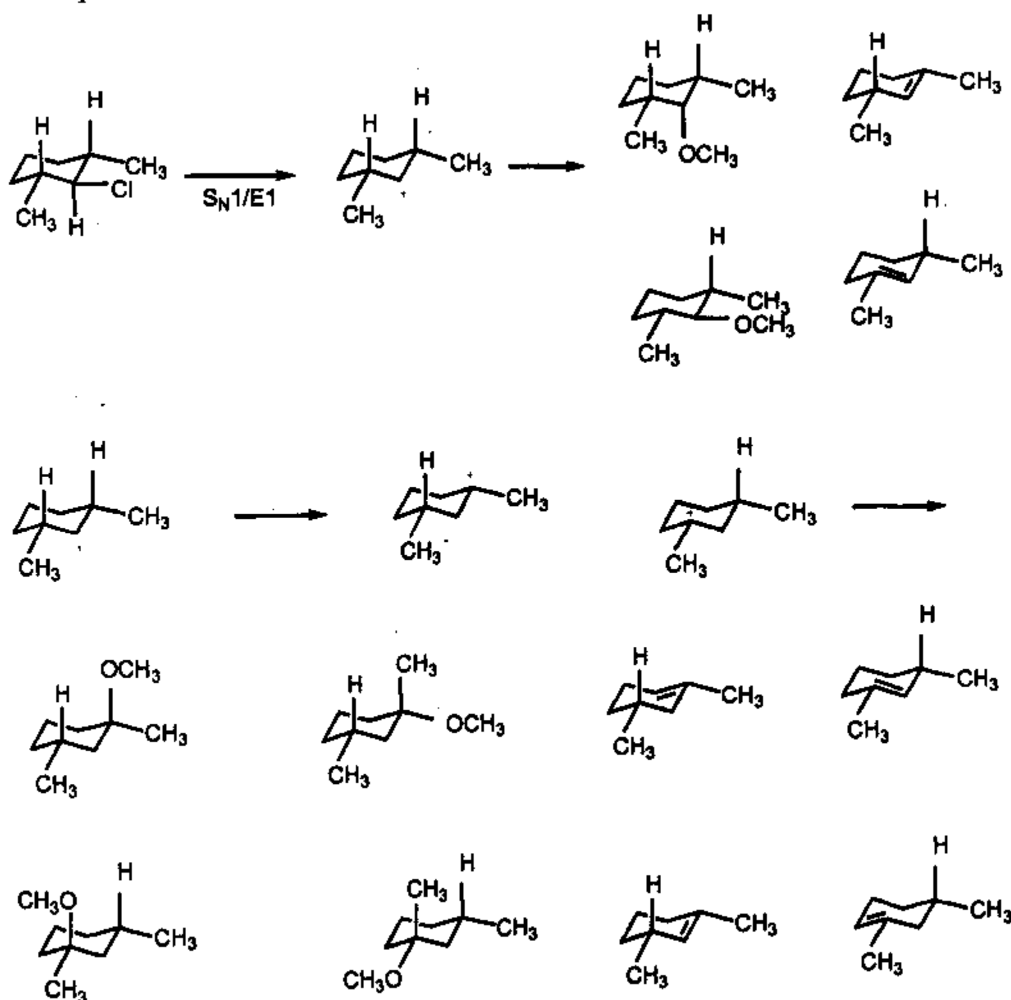
- Đồng phân *cis* cũng tham gia phản ứng tách loại dễ hơn, do hình thành sản phẩm cycloalkene có liên kết đôi C=C liên kết với nhiều gốc alkyl và bền hơn.

1.42. Khi cho đồng phân sau đây của 2-chloro-1,3-dimethylcyclohexane tham gia phản ứng với CH_3ONa đậm đặc trong dung môi DMSO để thúc đẩy phản ứng xảy ra theo điều kiện $S_N2/E2$, chỉ có duy nhất một sản phẩm được hình thành:



- Trong trường hợp này chỉ xảy ra phản ứng thế ái nhân, phản ứng tách loại không xảy ra do khi nguyên tử chlorine ở vị trí *axial*, các nguyên tử hydrogen có khả năng tách ra cùng với chlorine đều ở vị trí *equatorial*. Phản ứng tách loại E2 của dẫn xuất từ cyclohexane chỉ xảy ra khi hai nguyên tử tách ra cùng ở vị trí *axial*.

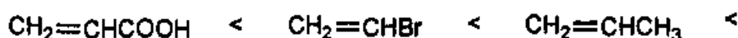
- Tuy nhiên, khi xử lý với CH_3ONa loãng trong dung môi CH_3OH để thúc đẩy phản ứng xảy ra theo điều kiện $S_N1/E1$, mười sản phẩm được hình thành. Do phản ứng xảy ra qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian. Cation này cũng có khả năng chuyển vị thành hai cation khác. Các cation này có thể tham gia phản ứng thế hay phản ứng tách loại tương ứng. Từ đó phản ứng có khả năng hình thành mười sản phẩm cả thế và tách loại.

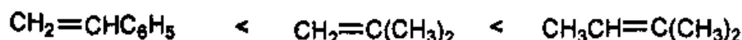


1.43. So sánh khả năng tham gia phản ứng cộng hợp ái điện tử vào liên kết đôi C=C hay liên kết ba C≡C của các chất sau đây với một tác nhân ái điện tử nào đó:

a) Khả năng tham gia phản ứng cộng hợp ái điện tử vào liên kết đôi C=C phụ thuộc vào mật độ điện tử trên liên kết đôi C=C. Các nhóm thế đẩy điện tử làm tăng mật độ điện tử trên C=C cũng như làm bền

hóa carbocation trung gian, do đó làm tăng tốc độ phản ứng. Ngược lại, các nhóm thế hút điện tử làm giảm mật độ điện tử trên liên kết đôi C=C cũng như làm giảm độ bền của carbocation trung gian, do đó làm giảm khả năng phản ứng. Khả năng tham gia phản ứng cộng hợp ái điện tử của các alkene được sắp xếp theo trật tự sau:

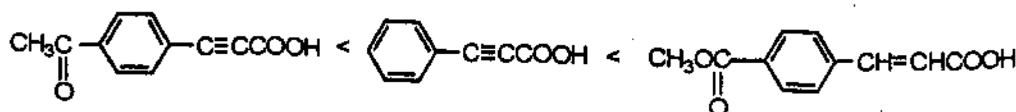


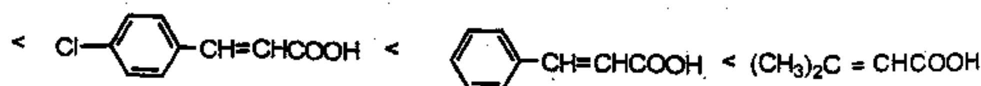


- Nhóm –COOH hút điện tử mạnh từ liên kết C=C theo hiệu ứng –I và –C, làm giảm mật độ điện tử trên C=C mạnh nhất, do đó phản ứng xảy ra chậm nhất. Nhóm –Br hút điện tử mạnh theo hiệu ứng –I, mặc dù có hiệu ứng +C với liên kết đôi C=C nhưng vẫn là nhóm hút điện tử. Tuy nhiên khả năng hút điện tử yếu hơn nhóm –COOH nên tốc độ phản ứng lớn hơn.

- Các trường hợp còn lại, liên kết đôi C=C có chứa các nhóm thế đẩy điện tử hoặc có khả năng làm bên cation trung gian nên tốc độ phản ứng tăng lên. Trong đó cần lưu ý nhóm phenyl đẩy điện tử mạnh hơn một nhóm methyl, nhưng vẫn yếu hơn ảnh hưởng của hai nhóm methyl. Dẫn xuất chứa ba nhóm methyl đẩy điện tử mạnh theo hiệu ứng +C và +I, có tốc độ phản ứng lớn nhất.

b) Tương tự như trường hợp nói trên, các nhóm thế hút điện tử làm giảm khả năng tham gia phản ứng cộng hợp ái điện tử vào liên kết đôi C=C, và ngược lại nhóm thế đẩy điện tử có khả năng làm tăng tốc độ phản ứng. Khả năng tham gia phản ứng cộng hợp ái điện tử của các dẫn xuất alkene và alkyne được sắp xếp theo trật tự sau:



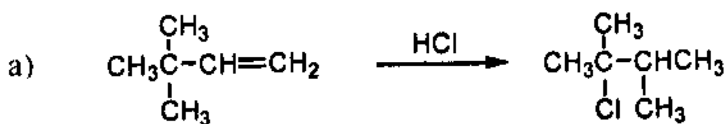


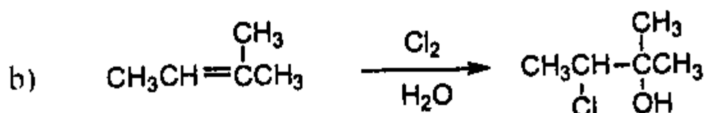
- Giữa các dẫn xuất alkene và alkyne tương đương, các alkyne tham gia phản ứng cộng hợp ái điện tử chậm hơn. Do nguyên tử carbon của liên kết ba ở trạng thái lai hóa sp, có độ âm điện lớn hơn trường hợp

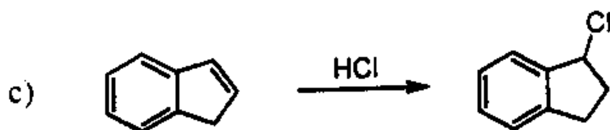
lai hóa sp^2 trong liên kết đôi. Do đó, điện tử trên liên kết ba bị giữ chặt hơn, khó tương tác với tác nhân ái điện tử hơn. Trong đó, nhóm thế $-CH_3CO$ hút điện tử theo hiệu ứng –C và –I lên liên kết ba, làm phản ứng tương ứng xảy ra chậm nhất.

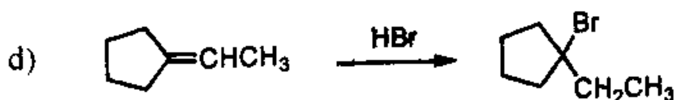
- Đối với các dẫn xuất của alkene chứa nhân thơm, nhóm thế CH_3OCO- trên nhân thơm hút điện tử theo hiệu ứng –C và –I, làm giảm khả năng phản ứng so với những trường hợp khác. Nhóm thế -Cl hút điện tử theo –I yếu hơn, nên tốc độ phản ứng của alkene tương ứng cao hơn. Tuy nhiên khả năng phản ứng vẫn yếu hơn trường hợp nhân thơm không chứa nhóm thế. Ảnh hưởng của nhóm phenyl vẫn yếu hơn hai nhóm methyl, nên $(CH_3)_2CH{=}CHCOOH$ có khả năng tham gia phản ứng lớn nhất.

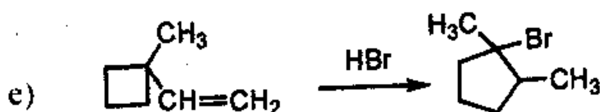
1.44. Xác định sản phẩm chính của các phản ứng sau đây (chưa cần quan tâm đến đồng phân lập thể):

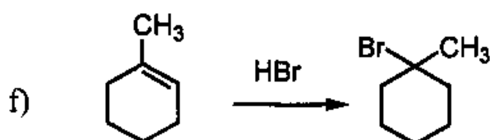


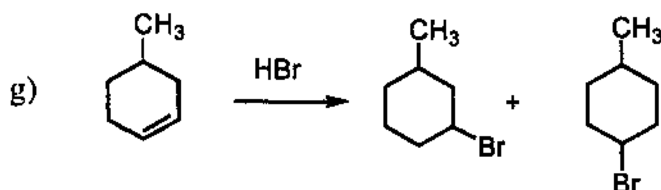








f) 

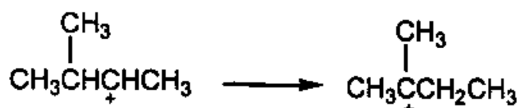
g) 

1.45. Trong các carbocation là sản phẩm trung gian của các phản ứng cộng hợp ái điện tử sau đây, cation nào có khả năng thực hiện quá trình chuyển vị:

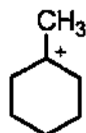
a) Cation này có khả năng chuyển vị thành cation bậc ba bền hơn:



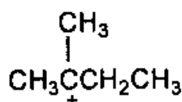
b) Cation này có khả năng chuyển vị thành cation bậc ba bền hơn:



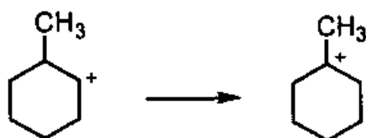
c) Cation này không có khả năng chuyển vị, vì đã là cation bậc ba bền. Không thể cải thiện độ bền của cation này bằng cách chuyển vị thành cation khác.



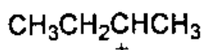
d) Cation này cũng không có khả năng chuyển vị, vì đã là cation bậc ba bền. Không thể cải thiện độ bền của cation này bằng cách chuyển vị thành cation khác.



e) Cation này có khả năng chuyển vị thành cation bậc ba bền hơn:



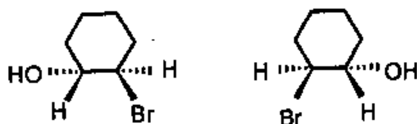
f) Cation này không có khả năng chuyển vị, vì khi cũng sẽ hình thành một cation bậc hai có độ bền tương tự.



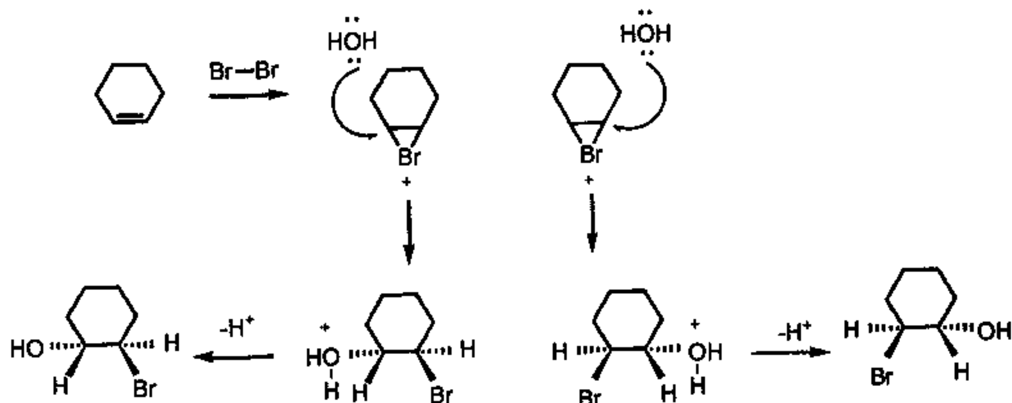
1.46. Thực hiện phản ứng giữa cyclohexene và Br_2:

a) Các sản phẩm chủ yếu nào có thể hình thành khi sử dụng dung môi cho phản ứng là H_2O thay cho CH_2Cl_2:

- Phản ứng trong trường hợp này hình thành sản phẩm chủ yếu chứa hai nhóm -Br và –OH trong phân tử. Hai nhóm thế này gắn vào liên kết đôi C=C về hai phía ngược nhau, nên sẽ hình thành hai đồng phân lập thể là một đôi đối quang:

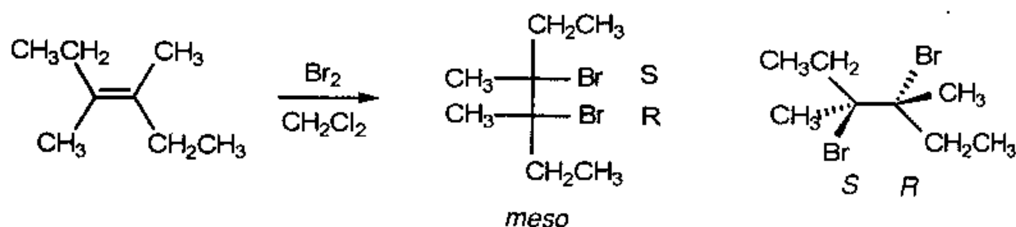


b) Trình bày cơ chế phản ứng trong trường hợp này:

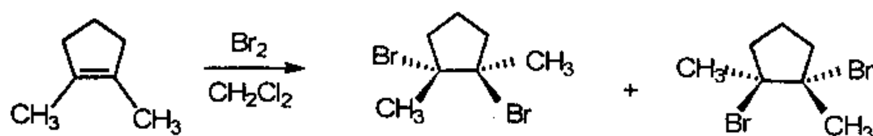


1.47. Xác định tất cả các đồng phân lập thể có thể hình thành từ các phản ứng cộng hợp ái điện tử sau đây:

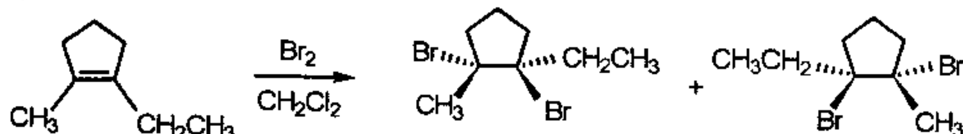
a)



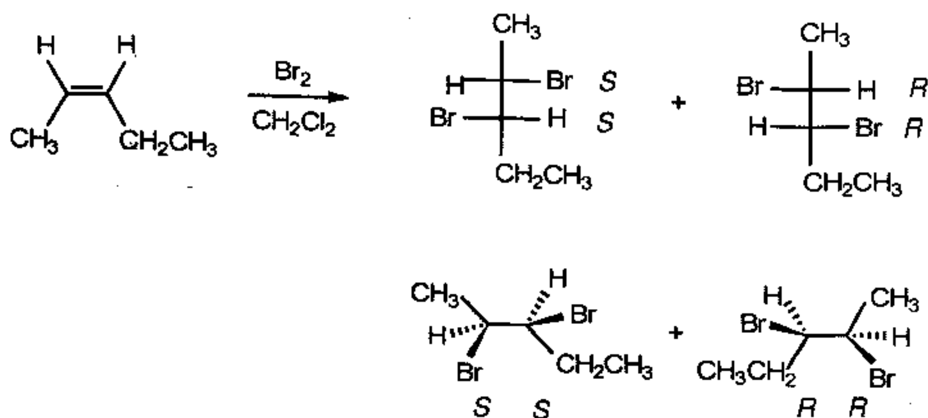
b)



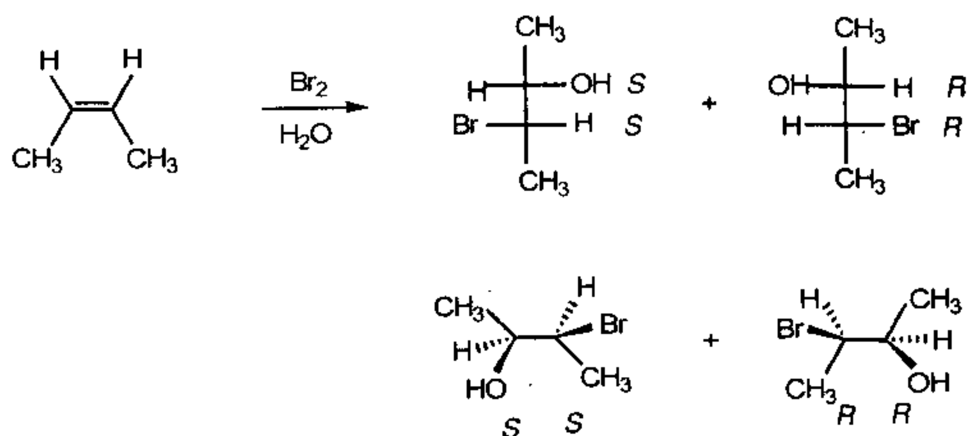
c)



d)

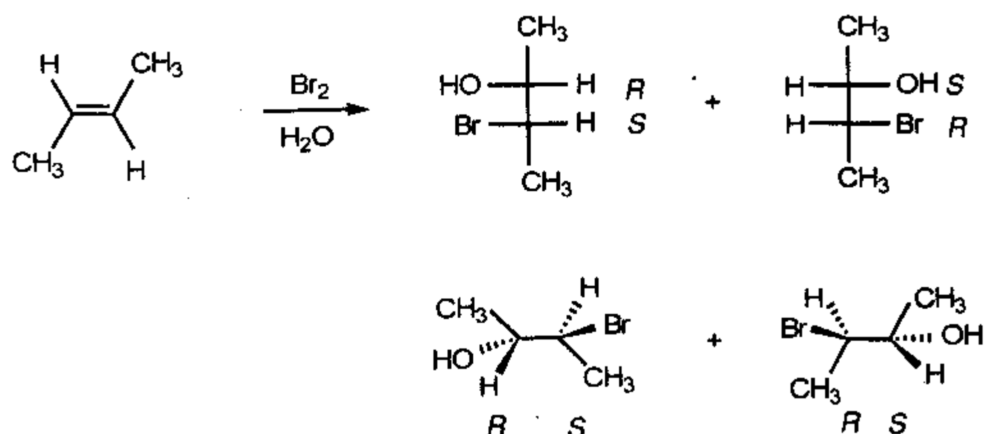


e)



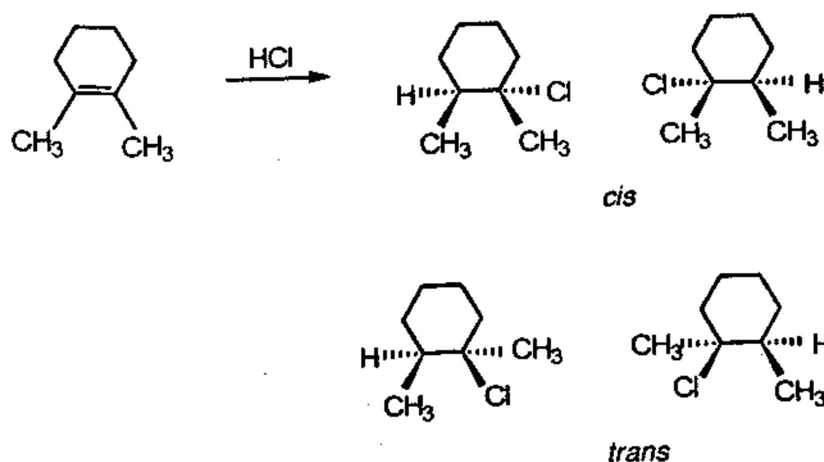
H
H
CH3
CH3
Br2
H2O
CH3
H
OH
S
Br
H
S
CH3
+
CH3
OH
H
R
H
Br
R
CH3
CH3
H
Br
H
HO
CH3
S
S
+
H
CH3
Br
H
CH3
OH
R
R

f)



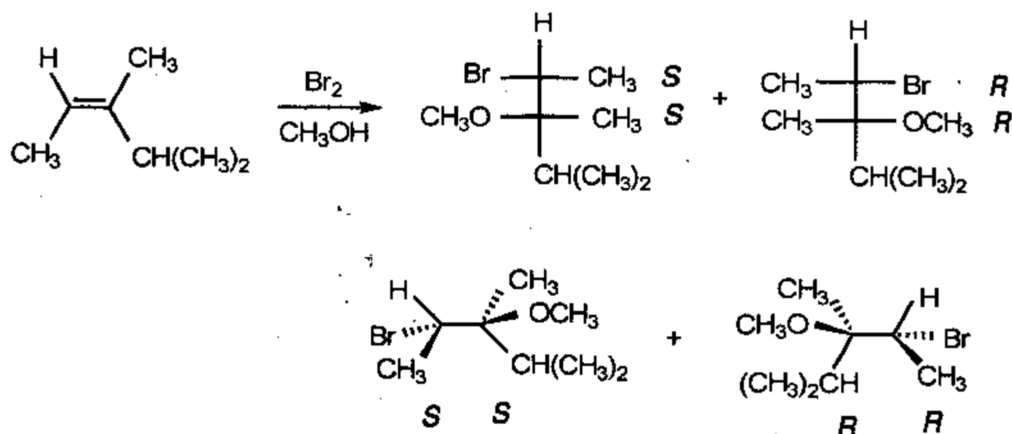
H
CH3
CH3
H
Br2
H2O
CH3
HO
H
R
Br
H
S
CH3
+
CH3
H
OH
S
H
Br
R
CH3
CH3
H
Br
HO
H
CH3
R
S
+
H
CH3
Br
OH
CH3
H
R
S

g)



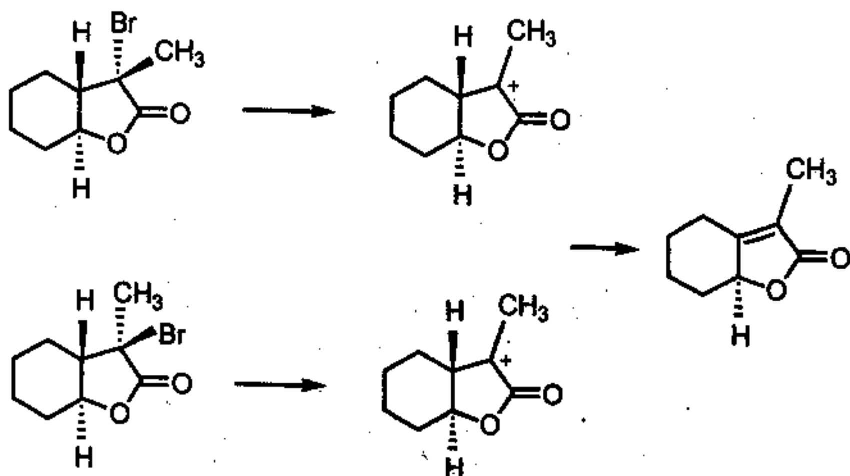
CH3
CH3
HCl
H
Cl
CH3
CH3
Cl
H
CH3
CH3
cis
H
CH3
CH3
Cl
CH3
H
Cl
CH3
trans

h)

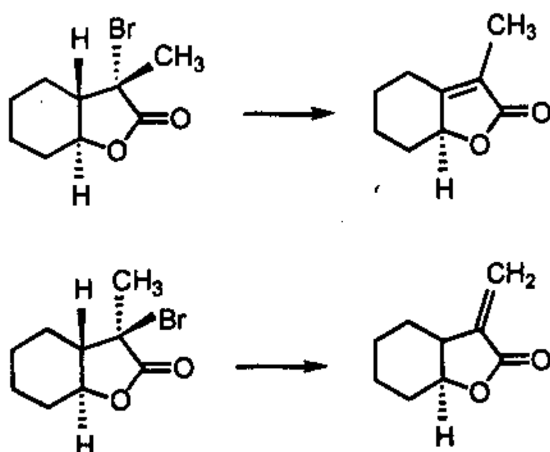


1.48. Khi cho hai dẫn xuất sau đây tham gia phản ứng tách loại trong điều kiện tách loại đơn phân tử, cả hai dẫn xuất đều hình thành một sản phẩm. Tuy nhiên, nếu thực hiện phản ứng trong điều kiện tách loại lưỡng phân tử, sẽ hình thành hai sản phẩm khác nhau. Giải thích hiện tượng này và xác định các sản phẩm có thể hình thành trong các trường hợp nói trên.

- Khi thực hiện các phản ứng trong điều kiện tách loại đơn phân tử, cả hai dẫn xuất đều hình thành cùng một carbocation trung gian, do đó sẽ cùng tạo ra một sản phẩm:

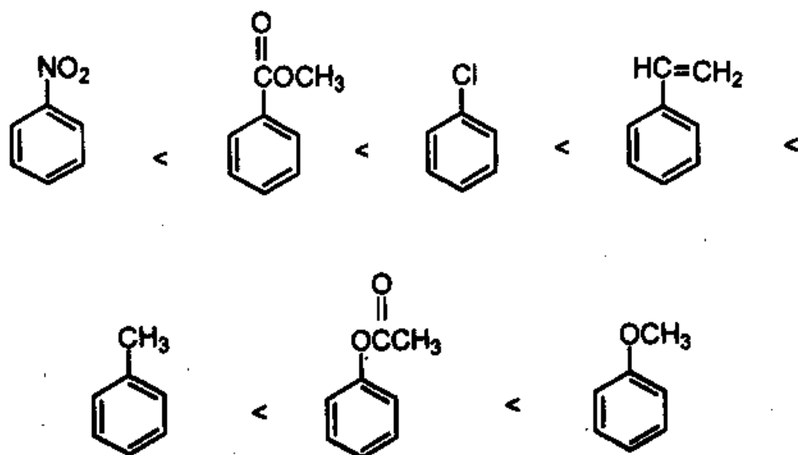


- Khi thực hiện phản ứng trong điều kiện tách loại lưỡng phân tử, nguyên tử hydrogen và bromine tách ra phải ở dạng *anti* với nhau. Do đó, hai sản phẩm tách loại hình thành sẽ khác nhau:



1.49. So sánh khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử của các dẫn xuất từ benzene sau đây với một tác nhân ái điện tử nào đó:

a) Khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử được sắp xếp theo trật tự sau:



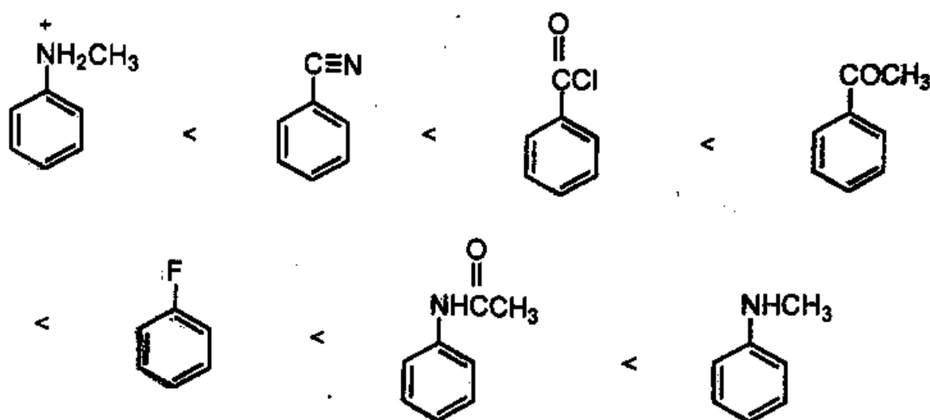
- Khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử phụ thuộc vào mật độ điện tử trong nhân thơm. Các nhóm thế đẩy điện tử sẽ làm tăng mật độ điện tử trong nhân thơm, và có khả năng làm tăng tốc độ phản ứng. Ngược lại, các nhóm thế hút điện tử sẽ làm giảm mật độ điện tử trên nhân thơm, và do đó làm giảm khả năng phản ứng.

- Nhóm $-NO_2$ hút điện tử mạnh nhất theo hiệu ứng –C và –I, làm giảm mật độ điện tử trong nhân thơm nhiều nhất, và khả năng tham gia phản ứng ái điện tử của dẫn xuất tương ứng thấp nhất. Tiếp theo là

nhóm $-COOCH_3$, hút điện tử nhân thơm theo hiệu ứng –I và –C, cũng làm giảm khả năng phản ứng so với benzene. Nhóm -Cl hút điện tử theo hiệu ứng –I, yếu hơn hai nhóm nói trên, nên khả năng tham gia phản ứng của dẫn xuất tương ứng cao hơn.

- Nhóm $-CH=CH_2$ có khả năng ổn định cation trung gian của quá trình phản ứng, cũng được xếp vào nhóm tăng hoạt nhẹ, làm tăng tốc độ phản ứng so với benzene. Nhóm $-CH_3$ đẩy điện tử theo hiệu ứng +H và +I, làm cho tốc độ phản ứng tăng lên. Nhóm $-OCOCH_3$ vẫn là nhóm đẩy điện tử theo hiệu ứng +C, do nguyên tử oxygen no liên kết trực tiếp với nhân thơm, cũng làm tăng tốc độ phản ứng. Tuy nhiên, do có mặt nhóm C=O bên cạnh, làm cho khả năng đưa điện tử vào nhân thơm yếu hơn nhóm $-OCH_3$. Do đó dẫn xuất chứa nhóm $-OCH_3$ có khả năng tham gia phản ứng mạnh nhất.

b) Khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử được sắp xếp theo trật tự sau:



- Giải thích cũng tương tự như trường hợp câu a) nói trên. Nhóm $-N^+H_2CH_3$ tích điện dương, hút điện tử mạnh nhất theo hiệu ứng –I, do đó khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử của dẫn xuất tương ứng là yếu nhất. Tiếp theo là các nhóm thế hút điện tử mạnh theo hiệu ứng –C và –I, với khả năng hút điện tử giảm theo trật tự: -CN > -COCl > -$COCH_3$. Do đó, khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử của dẫn xuất tương ứng tăng dần theo trật tự như được sắp xếp ở trên.

- Nhóm –F cũng là nhóm hút điện tử theo hiệu ứng –I nên cũng làm tốc độ phản ứng nhỏ hơn trường hợp benzene. Cần lưu ý khả năng tham gia phản ứng của C_6H_5F vẫn lớn hơn C_6H_5Cl do hiệu ứng +C của –F mạnh hơn của –Cl. Hai trường hợp còn lại, hiệu ứng +C của nguyên tử nitrogen làm tăng tốc độ phản ứng thế ái điện tử. Trong đó,

trường hợp $-NHCOCH_3$ cho hiệu ứng +C yếu hơn do ảnh hưởng của nhóm C=O, nên khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử tương ứng sẽ yếu hơn.

1.50. So sánh khả năng tham gia phản ứng cộng hợp ái nhân của các hợp chất carbonyl sau đây với một tác nhân ái nhân nào đó:

a) Khả năng tham gia phản ứng cộng hợp ái nhân được sắp xếp theo trật tự sau đây:



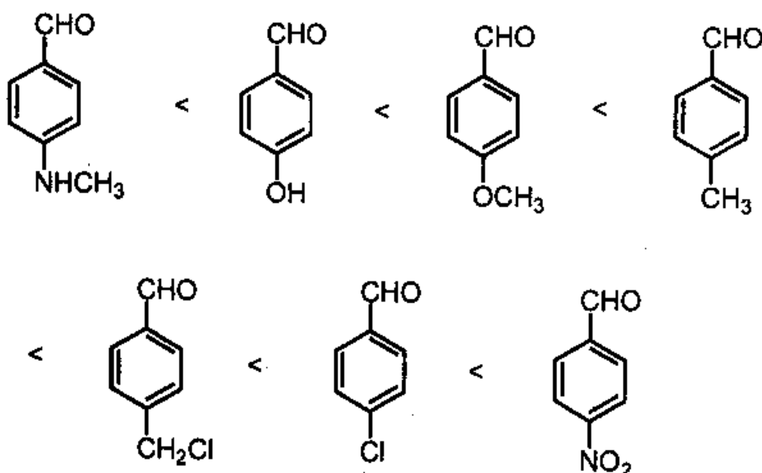


- Khả năng tham gia phản ứng cộng hợp ái nhân của các hợp chất carbonyl phụ thuộc vào mật độ điện tích dương trên nguyên tử carbon của liên kết C=O cũng như kích thước các nhóm thế xung quanh liên kết C=O. Trong trường hợp kích thước các nhóm thế không khác nhau nhiều, mật độ điện tích dương trên nguyên tử carbon của liên kết C=O sẽ quyết định tốc độ phản ứng. Các nhóm thế hút điện tử sẽ làm tăng mật độ điện tích dương trên nguyên tử carbon của nhóm C=O, do đó làm tăng tốc độ phản ứng. Ngược lại các nhóm thế đẩy điện tử sẽ làm giảm tốc độ phản ứng.

- Các hợp chất ketone sẽ có hoạt tính kém hơn các hợp chất aldehyde tương ứng trong phản ứng cộng hợp ái nhân do ketone chứa nhiều nhóm thế đẩy điện tử hơn. Gốc methyl có tác dụng đẩy điện tử theo hiệu ứng +I yếu hơn gốc isopropyl, cũng như có kích thước không gian nhỏ hơn. Do đó CH_3COCH_3 tham gia phản ứng dễ hơn $(CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_2$. Thay một nguyên tử hydrogen trong nhóm methyl bằng nguyên tử chlorine hút điện tử theo hiệu ứng –I, tốc độ phản ứng cộng hợp ái nhân sẽ tăng lên.

- Đối với trường hợp các hợp chất aldehyde, gốc alkyl càng lớn, khả năng đẩy điện tử cũng như sự án ngữ không gian càng tăng, và do đó khả năng tham gia phản ứng cộng hợp ái nhân càng giảm. Do đó hoạt tính của HCHO mạnh hơn CH_3CHO, và cả hai aldehyde này tham gia phản ứng dễ hơn $(CH_3)_2CHCHO$. Trường hợp CF_3CHO, nhóm $-CF_3$ hút điện tử mạnh theo hiệu ứng –I và cả –H, làm tăng mật độ điện tích dương trên nguyên tử carbon của nhóm C=O, do đó khả năng tham gia phản ứng của aldehyde này mạnh nhất.

b) Khả năng tham gia phản ứng cộng hợp ái nhân được sắp xếp theo trật tự sau đây:

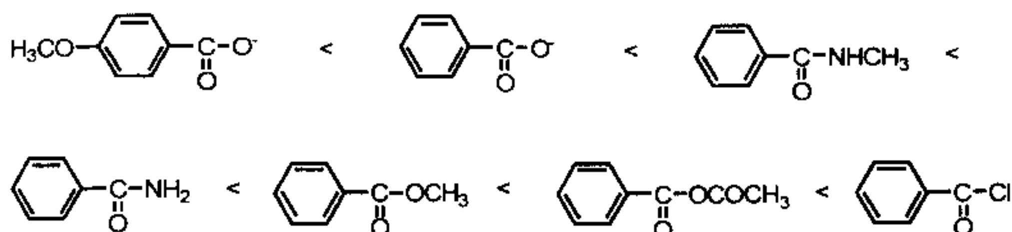


- Khả năng tham gia phản ứng cộng hợp ái nhân của các dẫn xuất từ benzaldehyde cũng được giải thích tương tự như trường hợp câu a), trong đó các nhóm thế hút điện tử làm tăng mật độ điện tích dương trên nguyên tử carbon của nhóm C=O sẽ làm tăng tốc độ phản ứng. Và ngược lại, các nhóm thế đẩy điện tử sẽ làm giảm tốc độ phản ứng.

- Các nhóm thế như $-NHCH_3$, $-OH$, $-OCH_3$ đẩy điện tử vào nhân thơm theo hiệu ứng +C, nhóm $-CH_3$ đẩy điện tử vào nhân thơm theo hiệu ứng +H và +I, làm giảm tốc độ phản ứng so với trường hợp benzaldehyde. Trong đó, nhóm $-NHCH_3$ đẩy điện tử mạnh nhất, và dẫn xuất tương ứng có tốc độ phản ứng chậm nhất. Các dẫn xuất khác có tốc độ phản ứng tăng dần theo sự giảm dần khả năng đẩy điện tử của các nhóm thế tương ứng.

- Các nhóm thế $-CH_2Cl$, -Cl, $-NO_2$ là những nhóm hút điện tử, làm tăng tốc độ phản ứng. Nhóm $-CH_2Cl$, -Cl hút điện tử của nhân thơm theo hiệu ứng –I, trong đó tác dụng của –I từ nhóm –Cl mạnh hơn. Nhóm $-NO_2$ hút điện tử mạnh theo hiệu ứng –C và –I, do đó dẫn xuất tương ứng có hoạt tính mạnh nhất đối với phản ứng cộng ái nhân vào nhóm C=O.

c) trường hợp này thường xảy ra phản ứng thế ái nhân, trong đó tác nhân ái nhân tấn công vào nguyên tử carbon của nhóm C=O và thay thế nhóm X trong các hợp chất họ RCOX. Trật tự tăng dần khả năng tham gia phản ứng thế ái nhân của các dẫn xuất RCOX được sắp xếp như sau:



- Trong các phản ứng này, giai đoạn đầu tiên cũng là sự tấn công của tác nhân ái nhân vào nguyên tử carbon của nhóm C=O, sau đó là giai đoạn tách nhóm –X của dẫn xuất RCOX. Phản ứng này phụ thuộc nhiều vào bản chất hút hay đẩy điện tử của nhóm –X. Các dẫn xuất acid chloride RCOCl tham gia phản ứng dễ dàng nhất do hiệu ứng hút điện tử theo –I của nhóm –Cl. Tiếp theo là các dẫn xuất anhydride RCOOCOR' tương ứng.

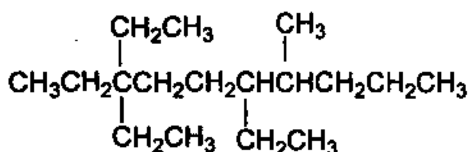
- Các ester tham gia phản ứng chậm hơn do nhóm $-OCH_3$ đẩy điện tử theo hiệu ứng +C vào nhóm C=O. Khi nhóm -X là $-NH_2$, hiệu ứng đẩy điện tử +C của nguyên tử nitrogen mạnh hơn của nguyên tử oxygen ở nhóm $-OCH_3$. Do đó các dẫn xuất amide tham gia phản ứng thế chậm hơn các ester tương ứng. Trong đó, amide thế với –X là $-NHCH_3$ tham gia phản ứng chậm hơn. Các hợp chất muối carboxylate tham gia phản ứng chậm nhất do nhóm $-O^-$ đẩy điện tử mạnh nhất.

Chương 2

CÁC HỢP CHẤT HYDROCARBON NO

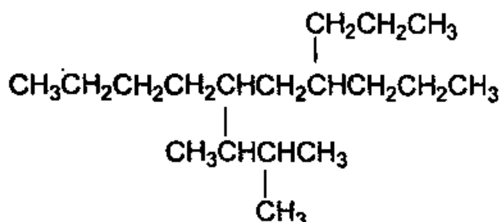
2.1. Gọi tên các hợp chất alkane sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

a)



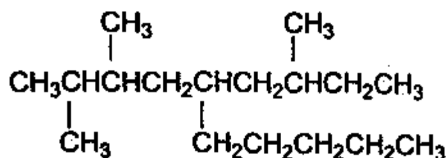
3,3,6-triethyl-7-methyldecane

b)



6-(1,2-dimethylpropyl)-4-propyldecane

c)



2,3-dimethyl-5-(2-methylbutyl)decane

d)

```
   CH3              H3C   CH3
   |                  |     |
CH3CHCH2CHCH2CH2CHCHCH3
           |
           CH2CH2CH2CH3
```

2,3-dimethyl-6-(2-methylpropyl)decane

e)

```
                                   CH2CH3
                                   |
CH3CH2CH2CH2CH2CHCH2CHCH2CH3
                       |
                       CH2
                       |
               CH3–C–CH3
                       |
                       CH2CH3
```

5-(2-ethylbutyl)-3,3-dimethyldecane

f)

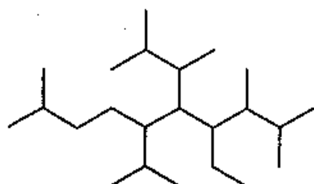
```
                    CH2CH3
                    |
              H3C–C–CH2CH3
                    |
    CH3             CH2          CH3
    |               |            |
CH3CHCHCH2CH2CHCH2CHCHCH3
        |                   |
        CH3                 CH2CH2CH2CH3
```

6-(2-ethyl-2-methylbutyl)-8-isopropyl-2,3-dimethyldodecane

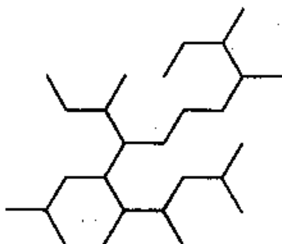
2.2. Xác định công thức cấu tạo của các hợp chất alkane có tên sau đây, để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần viết đầy đủ:

a) 6-isopropyl-2,3,9-trimethyl-5-(3-methylbutan-2-yl)decane

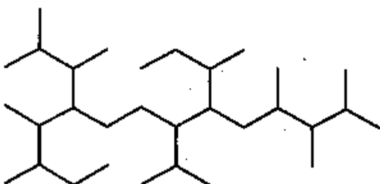
b) 4-ethyl-6-isopropyl-2,3,9-trimethyl-5-(3-methylbutan-2-yl)decane



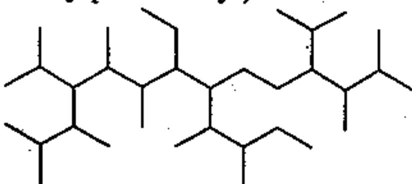
c) 7-*sec*-butyl-6-isobutyl-2,4,5,11,12-pentamethyltetradecane



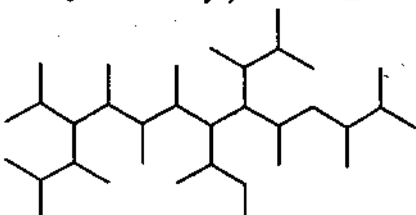
d) 6-*sec*-butyl-7-isopropyl-2,3,4,11,12-pentamethyl-10-(3-methylbutan-2-yl)tetradecane



e) 7-ethyl-4,11-diisopropyl-2,3,5,6,12,13-hexamethyl-8-(3-methylpentan-2-yl)tetradecane

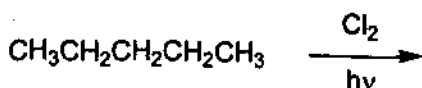


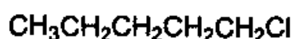
f) 8-*sec*-butyl-4-isopropyl-2,3,5,6,7,10,12,13-octamethyl-9-(3-methylbutan-2-yl)tetradecane



2.3. Khi thực hiện phản ứng giữa các alkane sau đây với Cl_2 ở nhiệt độ thường, với sự trợ giúp của ánh sáng tử ngoại, có khả năng thu được bao nhiêu dẫn xuất alkyl chloride? Xác định tỷ lệ % của các sản phẩm sinh ra trong các phản ứng này:

a) Hình thành ba sản phẩm:



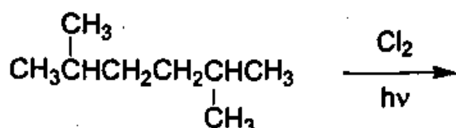


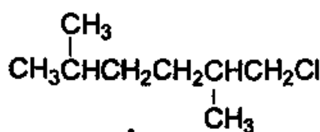


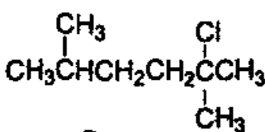


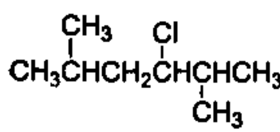
- Tỷ lệ sản phẩm A: 6 x 1 / (6 x 1 + 4 x 3.8 + 2 x 3.8) = 21%
- Tỷ lệ sản phẩm B: 4 x 3.8 / (6 x 1 + 4 x 3.8 + 2 x 3.8) = 53%
- Tỷ lệ sản phẩm C: 2 x 3.8 / (6 x 1 + 4 x 3.8 + 2 x 3.8) = 26%

b) Hình thành ba sản phẩm:



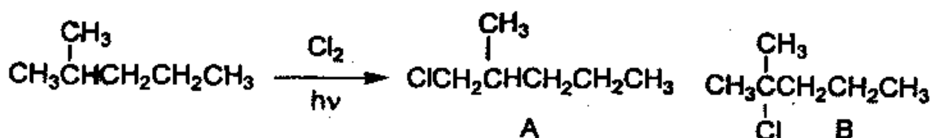


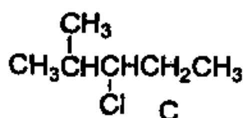


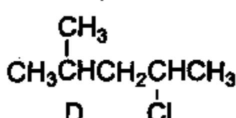


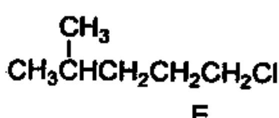
- Tỷ lệ sản phẩm A: 12 x 1 / (12 x 1 + 2 x 5 + 4 x 3.8) = 32%
- Tỷ lệ sản phẩm B: 2 x 5 / (12 x 1 + 2 x 5 + 4 x 3.8) = 27%
- Tỷ lệ sản phẩm C: 4 x 3.8 / (12 x 1 + 2 x 5 + 4 x 3.8) = 41%

c) Hình thành năm sản phẩm:



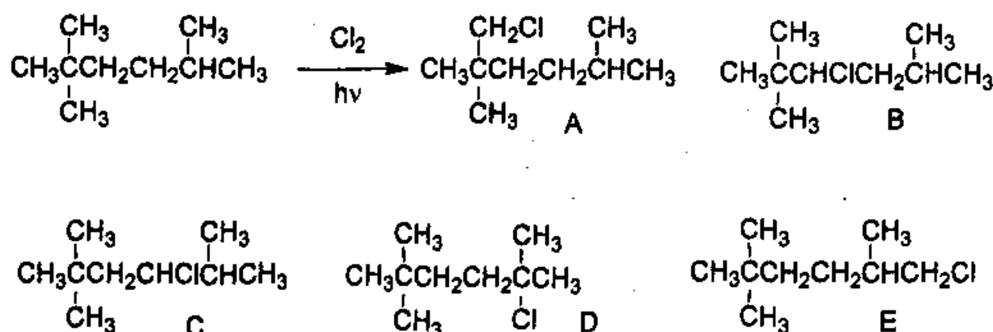






- Tỷ lệ sản phẩm A: 6 x 1 / (6 x 1 + 1 x 5 + 2 x 3.8 + 2 x 3.8 + 3 x 1) = 21%
- Tỷ lệ sản phẩm B: 1 x 5 / (6 x 1 + 1 x 5 + 2 x 3.8 + 2 x 3.8 + 3 x 1) = 17%
- Tỷ lệ sản phẩm C: 2 x 3.8 / (6 x 1 + 1 x 5 + 2 x 3.8 + 2 x 3.8 + 3 x 1) = 26%
- Tỷ lệ sản phẩm D: 2 x 3.8 / (6 x 1 + 1 x 5 + 2 x 3.8 + 2 x 3.8 + 3 x 1) = 26%
- Tỷ lệ sản phẩm E: 3 x 1 / (6 x 1 + 1 x 5 + 2 x 3.8 + 2 x 3.8 + 3 x 1) = 10%

d) Hình thành năm sản phẩm:

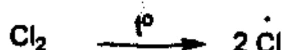


- Tỷ lệ sản phẩm A: 9 x 1 / (9 x 1 + 2 x 3.8 + 2 x 3.8 + 1 x 5 + 6 x 1) = 26%
- Tỷ lệ sản phẩm B: 2 x 3.8 / (9 x 1 + 2 x 3.8 + 2 x 3.8 + 1 x 5 + 6 x 1) = 22%
- Tỷ lệ sản phẩm C: 2 x 3.8 / (9 x 1 + 2 x 3.8 + 2 x 3.8 + 1 x 5 + 6 x 1) = 22%
- Tỷ lệ sản phẩm D: 1 x 5 / (9 x 1 + 2 x 3.8 + 2 x 3.8 + 1 x 5 + 6 x 1)= 14%
- Tỷ lệ sản phẩm E: 3 x 1 / (9 x 1 + 2 x 3.8 + 2 x 3.8 + 1 x 5 + 6 x 1) = 17%

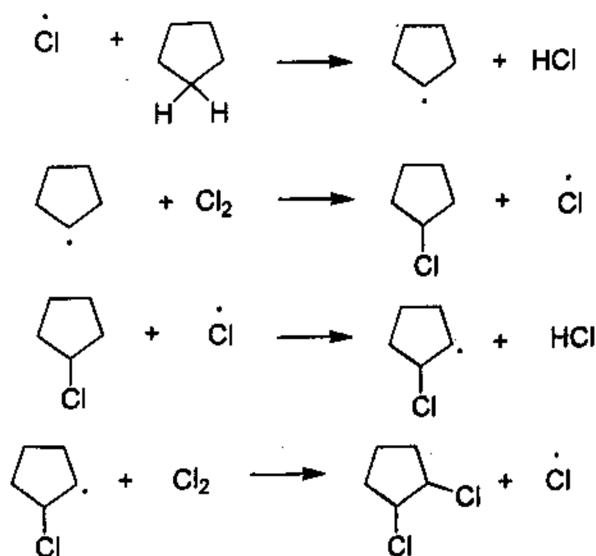
2.4. Thực hiện phản ứng giữa cyclopentane với một lượng dư Cl_2 ở nhiệt độ cao để hình thành sản phẩm dichlorocyclopentane.

a) Trình bày cơ chế phản ứng hình thành sản phẩm 1,2-dichlorocyclopentane.

- Giai đoạn khơi mào:

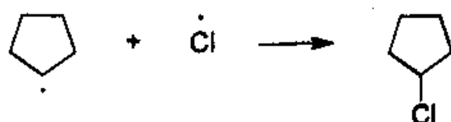


- Giai đoạn phát triển mạch:



- Giai đoạn ngắt mạch:

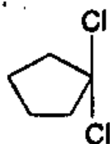
Có thể do hai gốc tự do bất kỳ kết hợp với nhau, hoặc do sự va chạm giữa gốc tự do với thành bình. Ví dụ:



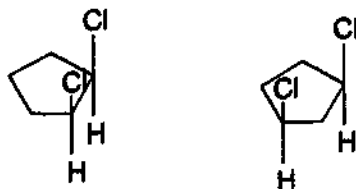
b) Phản ứng có khả năng hình thành bao nhiêu sản phẩm dichlorocyclopentane, tính cả các đồng phân lập thể:

Phản ứng có khả năng hình thành bảy đồng phân dichlorocyclopentane, bao gồm:

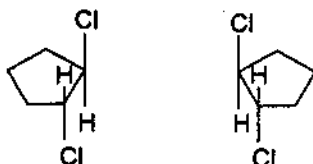
- Đồng phân không có carbon bất đối xứng:



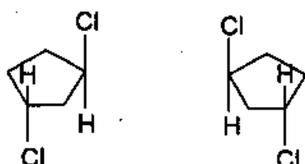
- Đồng phân *meso*:



- Đôi đối quang thứ nhất:



- Đôi đối quang thứ hai:



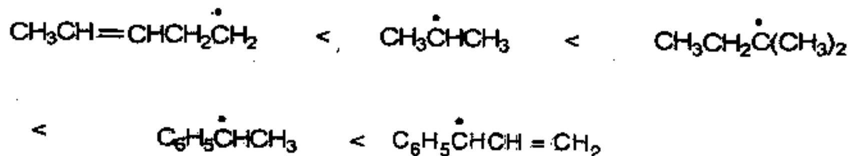
2.5. So sánh độ bền của các gốc tự do sau đây:

a) 

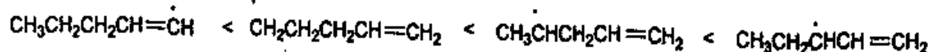
- Các nhóm thế đẩy điện tử bằng các hiệu ứng +C, +H có tác dụng làm bền hóa gốc tự do. Hiệu ứng +I của các gốc alkyl vẫn có tác dụng làm bền gốc tự do, tuy nhiên tác dụng yếu hơn nhiều so với việc làm bền carbocation tương ứng.

- Các gốc tự do họ benzyl và allyl bền nhất do hiệu ứng đẩy điện tử theo +C của các hệ liên hợp tương ứng. Tiếp theo là các gốc tự do được ổn định bằng hiệu ứng siêu liên hợp của các nhóm methyl. Các gốc tự do chứa nhóm thế hút điện tử có độ bền thấp nhất.

- Độ bền của các gốc tự do nói trên được sắp xếp theo trật tự sau:

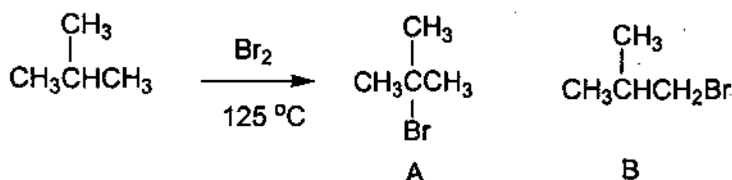


b) Trường hợp này cũng được giải thích tương tự như câu a), các nhóm thế đẩy điện tử bằng các hiệu ứng +C, +H có tác dụng làm bền hóa gốc tự do. Ngược lại các nhóm thế hút điện tử sẽ làm cho gốc tự do kém bền. Trong đó các gốc tự do họ allyl hay benzyl sẽ có độ bền cao nhất dưới tác dụng của hiệu ứng +C của các hệ liên hợp tương ứng. Ngược lại, các gốc tự do họ vinyl hay phenyl sẽ có độ bền thấp nhất. Trật tự tăng dần độ bền gốc tự do được sắp xếp như sau:



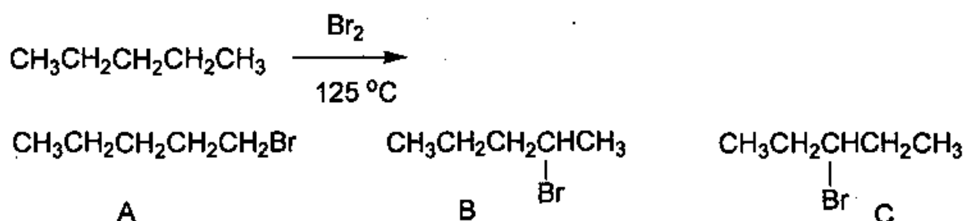
2.6. Khi thực hiện phản ứng giữa các alkane sau đây với Br_2 ở nhiệt độ 125 ^oC, với sự trợ giúp của ánh sáng tử ngoại, có khả năng thu được bao nhiêu dẫn xuất alkyl bromide? Xác định tỷ lệ % của các sản phẩm sinh ra trong các phản ứng này:

a) 2-methylpropane: Hình thành hai sản phẩm



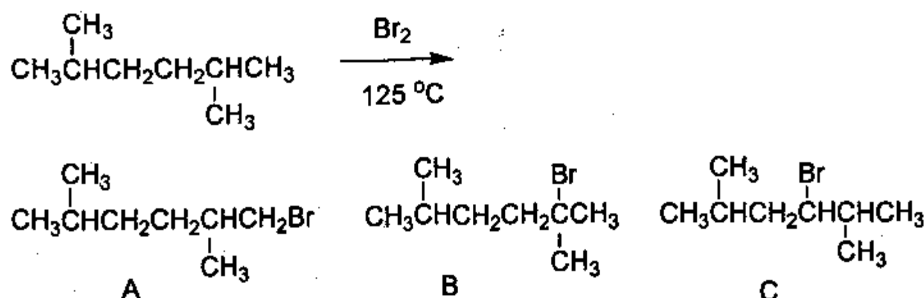
- Tỷ lệ sản phẩm A: 1 x 1600 /(1 x 1600 + 9 x 1) = 99.4%
- Tỷ lệ sản phẩm B: 100 – 99.4 = 0.6%

b) *n*-pentane: Hình thành ba sản phẩm



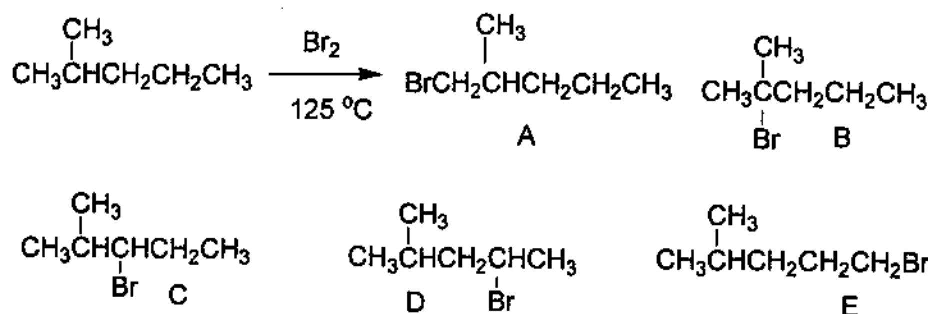
- Tỷ lệ sản phẩm A: 6 / 498 = 1%
- Tỷ lệ sản phẩm B: 328 / 498 = 66%
- Tỷ lệ sản phẩm C: 64 / 498 = 33%

c) 2,5-dimethylhexane: Hình thành ba sản phẩm



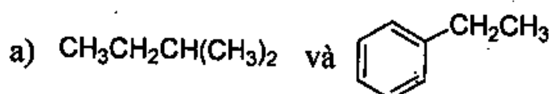
- Tỷ lệ sản phẩm A: 12 / 3540 = 0.3%
- Tỷ lệ sản phẩm B: 3200 / 3540 = 90.4%
- Tỷ lệ sản phẩm C: 328 / 3540 = 9.3%

d) 2-methylpentane: Hình thành năm sản phẩm



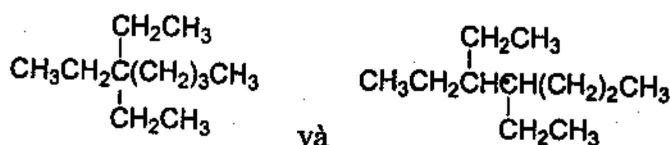
- Tỷ lệ sản phẩm A: 6 / 1937 = 0.3%
- Tỷ lệ sản phẩm B: 1600 / 1937 = 82.6%
- Tỷ lệ sản phẩm C: 164 / 1937 = 8.5%
- Tỷ lệ sản phẩm D: 164 / 1937 = 8.5%
- Tỷ lệ sản phẩm E: 3 / 1937 = 0.2%

2.7. So sánh khả năng tham gia phản ứng thế một lần với Br_2 ở nhiệt độ 125°C của các trường hợp sau đây:



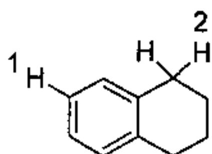
- Hợp chất thứ hai tham gia phản ứng với Br_2 dễ hơn do gốc tự do trung gian hình thành là gốc $C_6H_5\dot{C}HCH_3$, dưới tác dụng của hiệu ứng liên hợp +C từ nhân thơm, sẽ bền hơn gốc tự do từ trường hợp thứ nhất là gốc $CH_3CH_2\dot{C}(CH_3)_2$.

b)

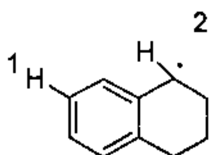


- Hợp chất thứ hai tham gia phản ứng với Br_2 dễ hơn do có hai nguyên tử hydrogen ở carbon bậc ba, tham gia phản ứng dễ dàng hơn các hydrogen ở carbon bậc hai. Trong khi đó hợp chất thứ nhất không có hydrogen ở carbon bậc ba.

c) Phản ứng ở vị trí hydrogen 1 và hydrogen 2 của hợp chất

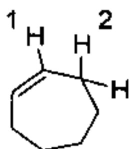


- Phản ứng ở vị trí hydrogen 2 xảy ra dễ hơn, do gốc tự do trung gian hình thành là gốc

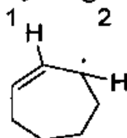


sẽ bền hơn dưới tác dụng của hiệu ứng liên hợp +C từ nhân thơm. Trong khi đó, gốc tự do hình thành khi tách nguyên tử hydrogen 1 sẽ rất kém bền.

d) Phản ứng ở ví trí hydrogen 1 và hydrogen 2 của hợp chất



- Ở trường hợp này, phản ứng ở vị trí hydrogen 2 vẫn xảy ra dễ dàng hơn, do gốc tự do hình thành là gốc

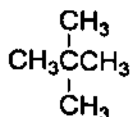


sẽ bền hơn dưới tác dụng của hiệu ứng +C từ liên kết đôi. Trong khi đó, gốc tự do hình thành khi tách nguyên tử hydrogen 1 sẽ rất kém bền.

2.8. Xác định công thức cấu tạo của alkane trong các trường hợp sau:

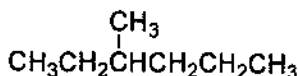
a) Alkane có công thức phân tử là C_5H_{12}, khi tham gia phản ứng thế một lần với Cl_2 ở điều kiện thích hợp chỉ hình thành duy nhất một sản phẩm thế.

- Để có thể hình thành một sản phẩm thế duy nhất, mười hai nguyên tử hydrogen trong alkane này phải tương đương với nhau. Do đó alkane có công thức cấu tạo là:



b) Alkane có công thức phân tử là C_7H_{16}, khi tham gia phản ứng thế một lần với Cl_2 ở điều kiện thích hợp, có khả năng hình thành bảy sản phẩm thế khác nhau (không tính các đồng phân lập thể).

- Bỏ qua khả năng hình thành các đồng phân lập thể khác nhau, để có thể hình thành bảy sản phẩm thế một lần, alkane phải chứa bảy loại hydrogen không tương đương với nhau. Do đó, alkane có công thức cấu tạo là:

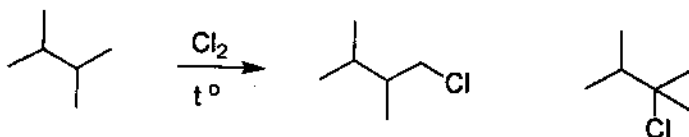


2.9. Xác định công thức cấu tạo của các alkane có trọng lượng phân tử 86 trong các trường hợp sau (không tính các đồng phân lập thể của sản phẩm thế với Cl_2). Để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần phải viết rõ.

- Dễ thấy hợp chất alkane có trọng lượng phân tử 86 là các đồng phân của hexane C_6H_{14}.

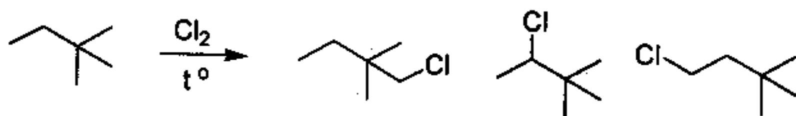
a) Có thể hình thành hai sản phẩm thế một lần khi phản ứng với Cl_2 ở nhiệt độ cao hoặc khí có mặt ánh sáng tử ngoại:

- Đây là đồng phân 2,3-dimethylbutane:

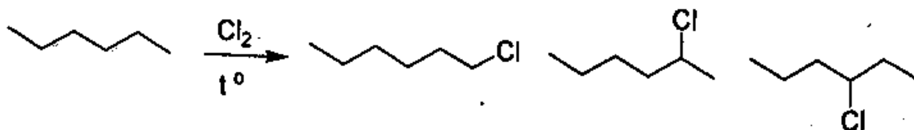


b) Có thể hình thành ba sản phẩm thế một lần khi phản ứng với Cl_2 ở nhiệt độ cao hoặc khi có mặt ánh sáng tử ngoại:

- Đây là đồng phân 2,2-dimethylbutane:

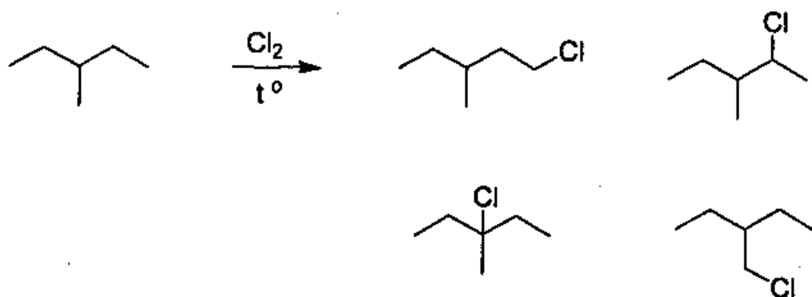


- Cũng có thể là đồng phân *n*-hexane:



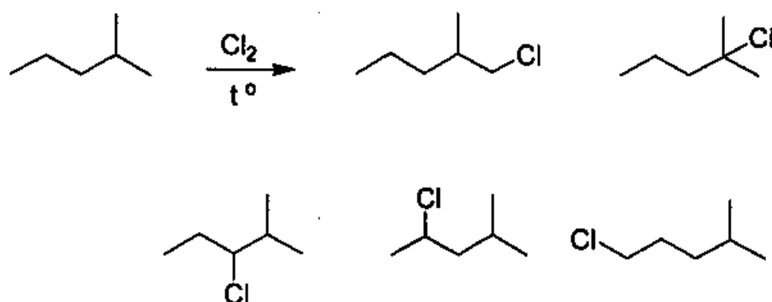
c) Có thể hình thành bốn sản phẩm thế một lần khi phản ứng với Cl_2 ở nhiệt độ cao hoặc khi có mặt ánh sáng tử ngoại:

- Đây là đồng phân 3-methylpentane:



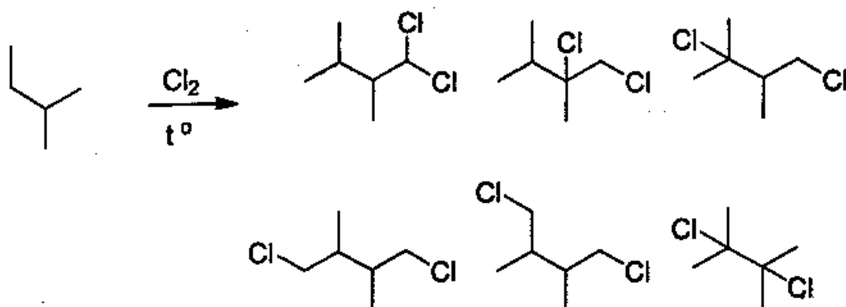
d) Có thể hình thành năm sản phẩm thế một lần khi phản ứng với Cl_2 ở nhiệt độ cao hoặc khi có mặt ánh sáng tử ngoại:

- Đây là đồng phân 2-methylpentane:

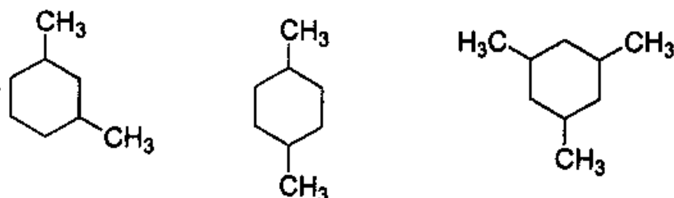


e) Hợp chất alkane ở câu a) có khả năng hình thành bao nhiêu sản phẩm thế hai lần khi phản ứng với một lượng dư Cl_2:

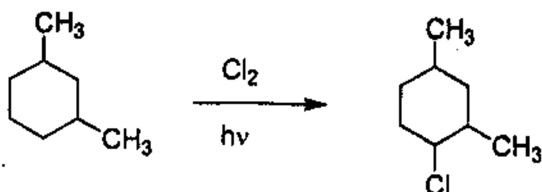
- Đồng phân 2,3-dimethylbutane ở câu a) có khả năng hình thành sáu dẫn xuất thế hai lần:

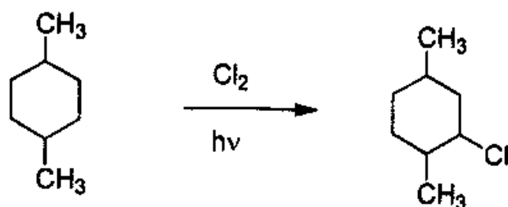


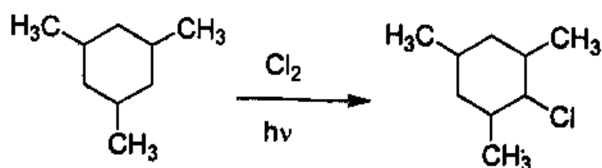
2.10. Thực hiện phản ứng thế một lần giữa các hợp chất sau đây với Cl_2 ở nhiệt độ thường, với sự trợ giúp của ánh sáng tử ngoại. Xác định đồng phân chiếm tỷ lệ cao nhất trong tất cả các sản phẩm thế một lần có thể hình thành.



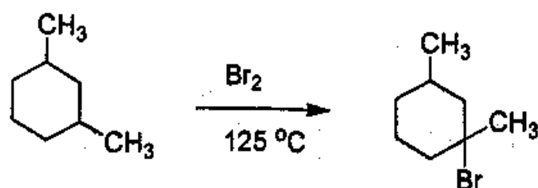
- Đồng phân chiếm tỷ lệ cao nhất từ các phản ứng lần lượt là:

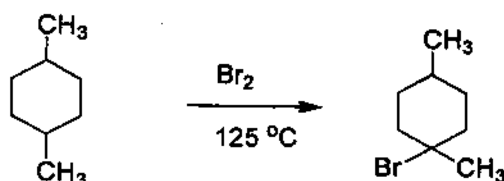


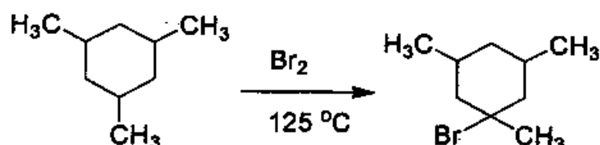




- Nếu thực hiện phản ứng tương tự với Br_2 ở nhiệt độ khoảng 125 °C, đồng phân chiếm tỷ lệ cao nhất trong hỗn hợp sản phẩm thế một lần sẽ khác với trường hợp phản ứng với Cl_2 nói trên:

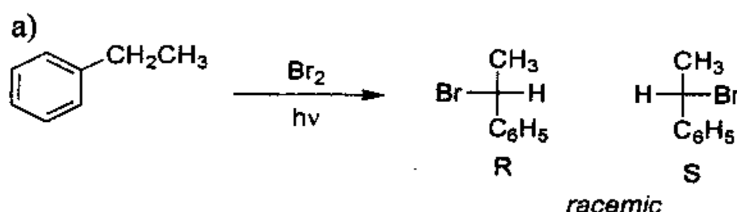




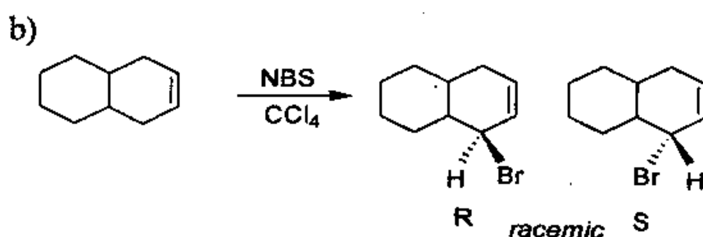


2.11. Dự đoán tất cả những sản phẩm chủ yếu có thể hình thành của các phản ứng sau đây, bao gồm các đồng phân lập thể với công thức chiếu Fisher hoặc công thức không gian ba chiều:

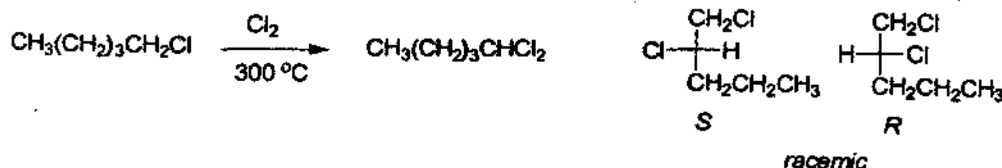
a)

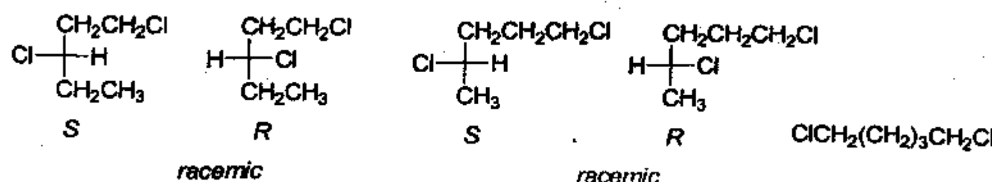


b)

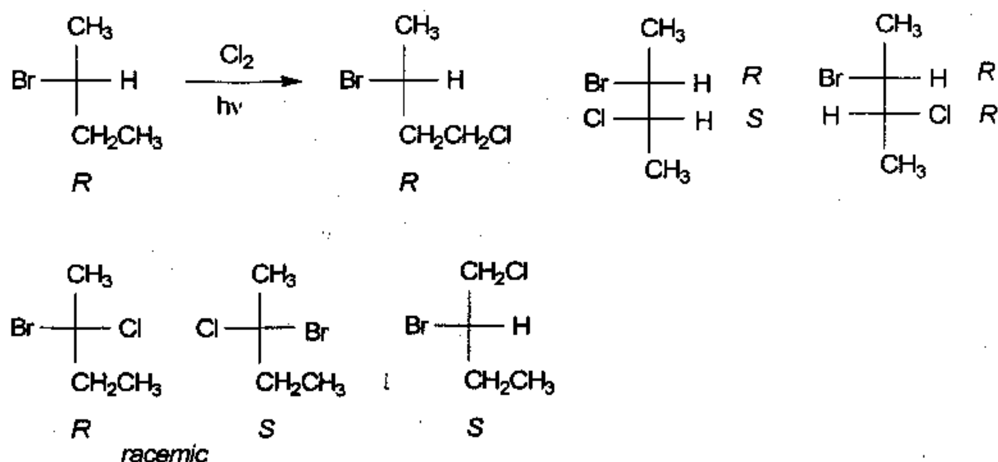


c) Trường hợp này phản ứng hình thành ba đôi đối quang ở dạng hỗn hợp racemic và hai đồng phân không có hoạt tính quang học:

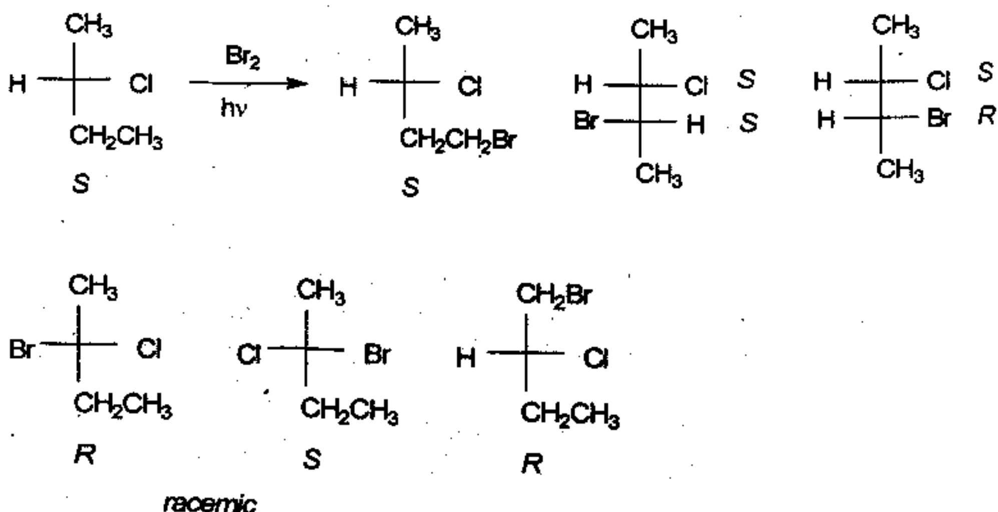




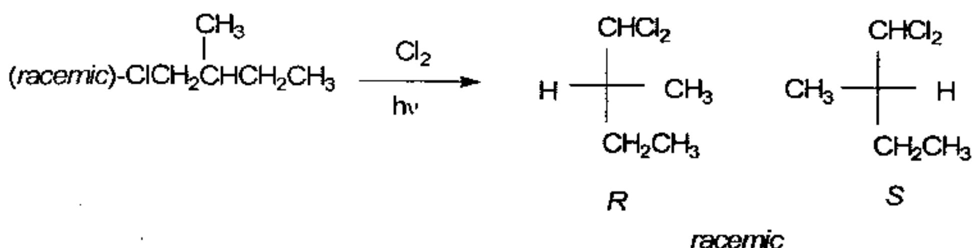
d) Trong trường hợp này, phản ứng hình thành một đồng phân có cấu hình *R*, một đồng phân có cấu hình *S*, một đôi đối quang dưới dạng hỗn hợp *racemic*, hai đồng phân quang học không đối quang:

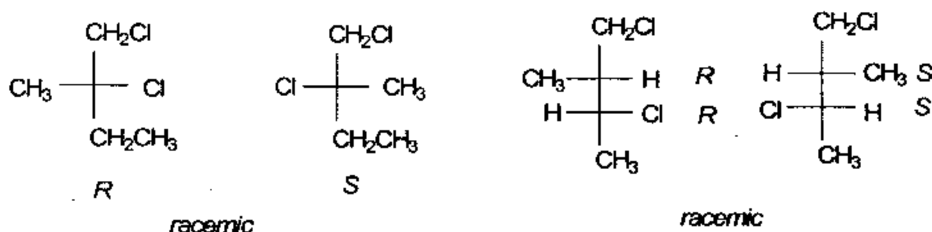


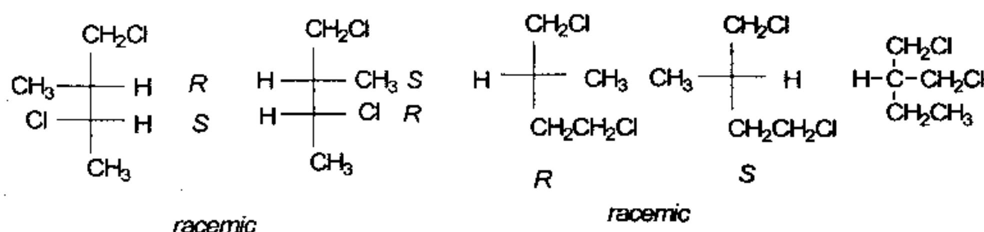
e) Trong trường hợp này, phản ứng hình thành một đồng phân có cấu hình *S*, một đồng phân có cấu hình *R*, một đôi đối quang dưới dạng hỗn hợp *racemic*, hai đồng phân quang học không đối quang:



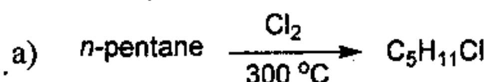
f) Trong trường hợp này, do nguyên liệu cho phản ứng bao gồm cả đồng phân *R* và đồng phân *S*, phản ứng sẽ hình thành năm đôi đối quang ở dạng hỗn hợp racemic, và một đồng phân không chứa carbon bất đối xứng.



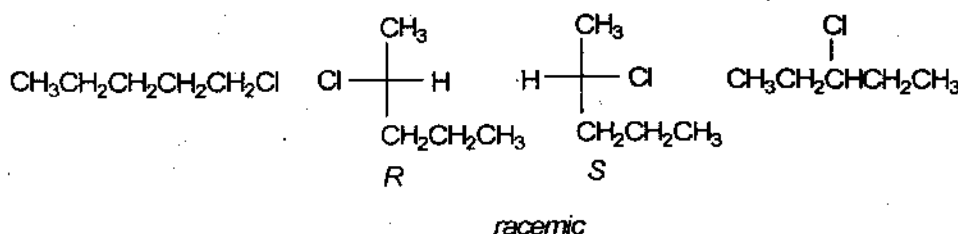


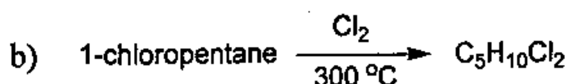


2.12. Xác định tất cả các đồng phân chủ yếu có thể hình thành của các phản ứng sau đây, bao gồm các đồng phân lập thể với công thức chiếu Fisher hoặc công thức không gian ba chiều:

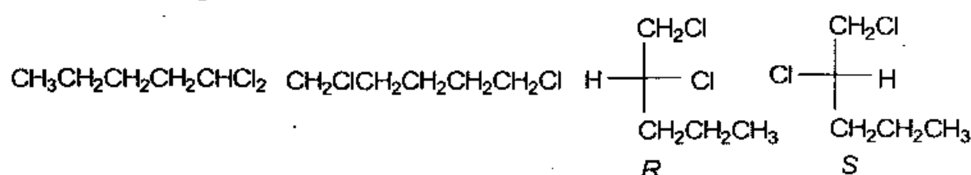


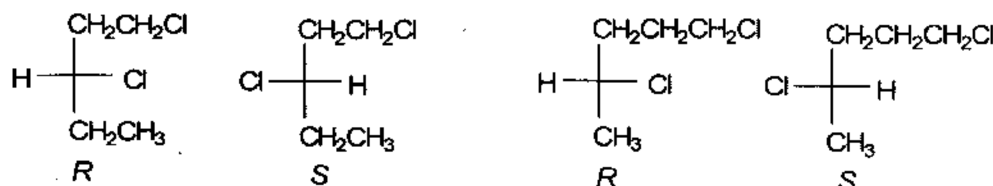
Các sản phẩm có thể hình thành bao gồm:





Các sản phẩm có thể hình thành bao gồm:

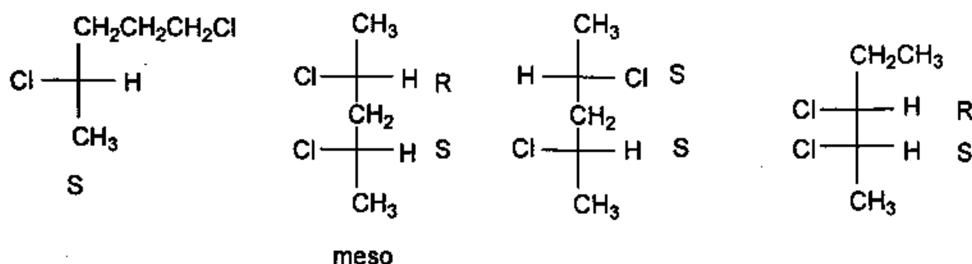


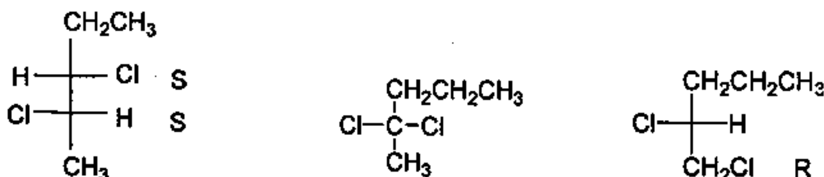


c)



Các sản phẩm có thể hình thành bao gồm:





d)



Các sản phẩm có thể hình thành bao gồm:

CH_2Cl / Cl—C—CH_3 *S* / H—C—CH_3 *R* / CH_2CH_3

CH_3 / Cl—C—CH_2Cl *R* / H—C—CH_3 *R* / CH_2CH_3 ≡ CH_2Cl / CH_3—C—Cl *R* / H—C—CH_3 *R* / CH_2CH_3

CH_3 / Cl—C—CH_3 / CH_3—C—Cl / CH_2CH_3 *R*

CH_3 / Cl—C—CH_3 / Cl—C—CH_3 / CH_2CH_3 *S*

racemic

CH_3 / Cl—C—CH_3 / H—C—CH_2Cl *S* / CH_2CH_3

CH_3 / Cl—C—CH_3 / H—C—CH_3 *R* / H—C—Cl *R* / CH_3

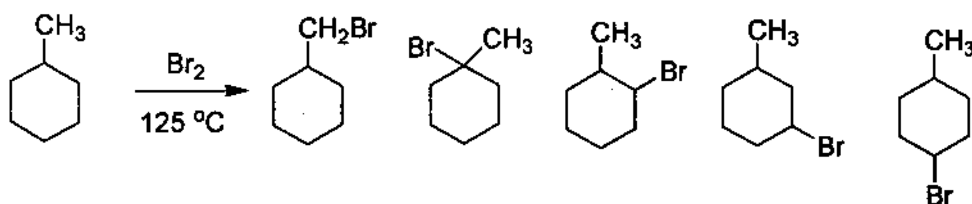
CH_3 / Cl—C—CH_3 / H—C—CH_3 *R* / Cl—C—H *S* / CH_3

CH_3 / Cl—C—CH_3 / H—C—CH_3 / CH_2CH_2Cl *R*

2.13. Thực hiện phản ứng thế một lần giữa Br_2 và methylcyclohexane ở nhiệt độ 125 °C:

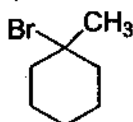
a) Xác định tất cả các sản phẩm thế một lần có thể hình thành (không tính các đồng phân lập thể):

- Theo lý thuyết, do trong phân tử methylcyclohexane có năm loại hydrogen không tương đương, phản ứng có thể hình thành tất cả là năm sản phẩm thế một lần, không tính các đồng phân lập thể:



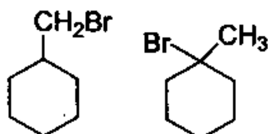
b) Xác định đồng phân chiếm tỷ lệ cao nhất trong hỗn hợp các sản phẩm thế một lần:

- Mặc dù theo lý thuyết phản ứng có khả năng hình thành nhiều sản phẩm, trong năm sản phẩm nói trên, chỉ có sản phẩm 1-bromo-1-methylcyclohexane được hình thành với tỷ lệ cao nhất. Do sản phẩm này được hình thành từ quá trình thay thế hydrogen ở nguyên tử carbon bậc ba.

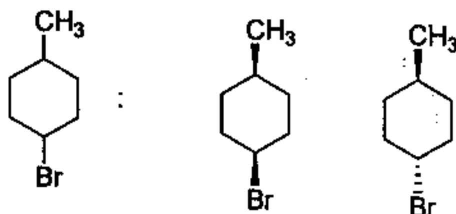


c) Nếu tính cả các đồng phân lập thể, phản ứng có thể hình thành tất cả mười hai sản phẩm thế một lần, bao gồm

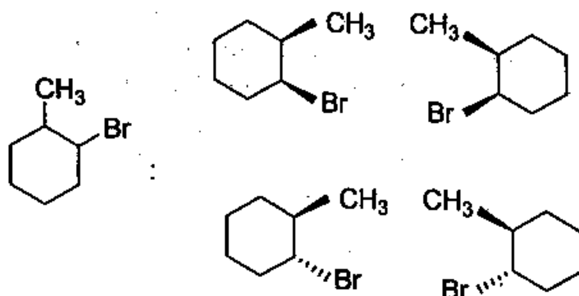
- Hai đồng phân không chứa carbon bất đối xứng và không có đồng phân hình học:



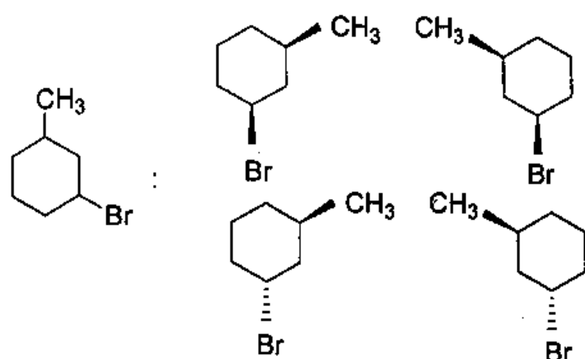
- Hai đồng phân hình học của 1-bromo-4-methylcyclohexane:



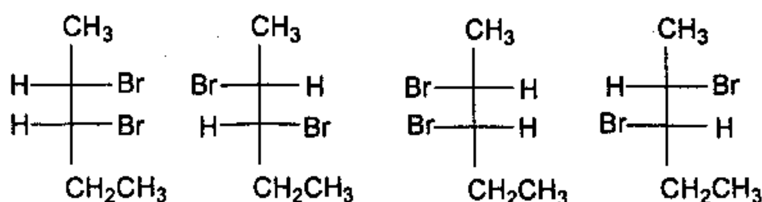
- Bốn đồng phân lập thể từ 1-bromo-2-methylcyclohexane với hai nguyên tử carbon bất đối xứng:



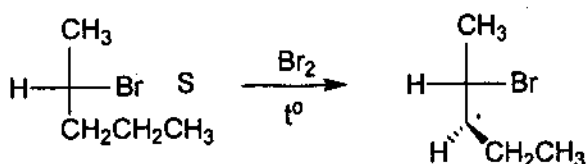
- Bốn đồng phân lập thể từ 1-bromo-3-methylcyclohexane với hai nguyên tử carbon bất đối xứng:



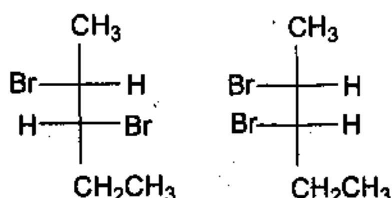
2.14. Khi thực hiện phản ứng thế một lần giữa đồng phân (*S*)-2-bromppentane với Br_2 ở nhiệt độ 125 °C để hình thành các sản phẩm 2,3-dibromopentane. Trong các đồng phân sau đây, đồng phân nào không phải là sản phẩm từ phản ứng nói trên:



- Phản ứng thế gốc tự do xảy ra đi qua giai đoạn hình thành gốc tự do trung gian:

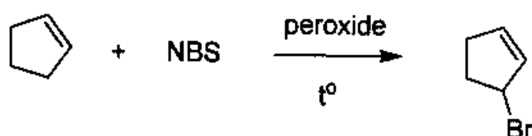


- Gốc tự do hình thành có cấu tạo phẳng, nên Br_2 có thể tấn công về hai phía khác nhau, hình thành hai sản phẩm tương ứng. Tuy nhiên, do phản ứng này không ảnh hưởng đến cấu hình của nguyên tử carbon bất đối xứng thứ nhất nên sản phẩm 2,3-dibromopentane phải có cấu hình *S* ở nguyên tử carbon C2. Vì vậy, các đồng phân không thể hình thành từ phản ứng này là các đồng phân có cấu hình *R* ở nguyên tử carbon C2:

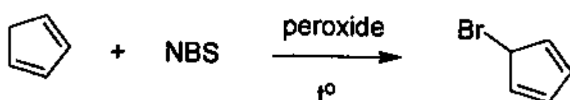


2.15. Xác định sản phẩm chính từ các phản ứng thế theo cơ chế gốc tự do sau đây, không tính các đồng phân lập thể:

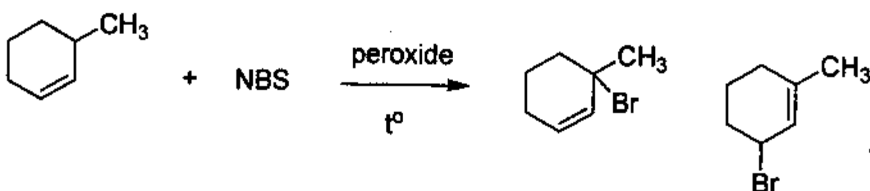
a)



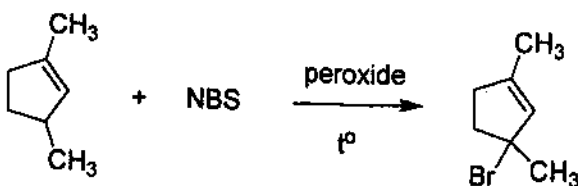
b)



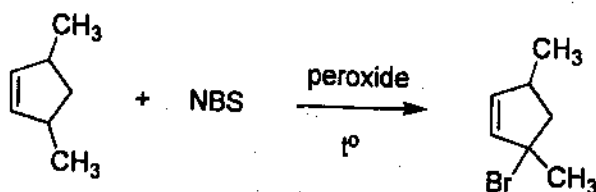
c)



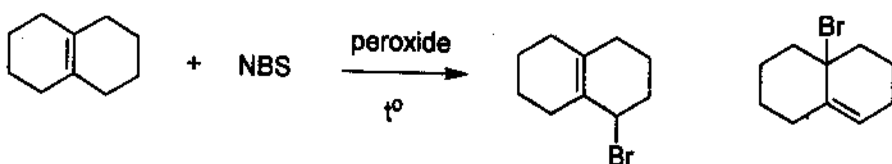
d)



e)



f)

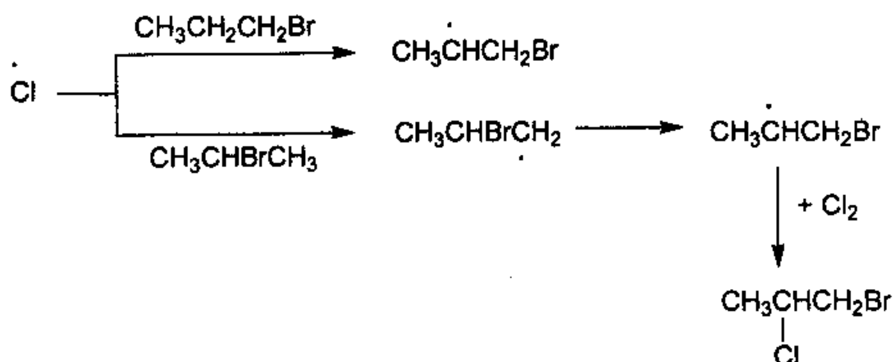


2.16. Phản ứng theo cơ chế gốc tự do giữa *n*-propyl hay isopropyl bromide với Cl_2 ở nhiệt độ cao đều cho cùng một sản phẩm chính là 2-chloropropane. Tương tự như vậy, cả isobutyl và *tert*-butyl bromide khi tham gia phản ứng với Cl_2 đều cho cùng một sản phẩm chính là 1-bromo-2-chloro-2-methylpropane. Giải thích hiện tượng này.

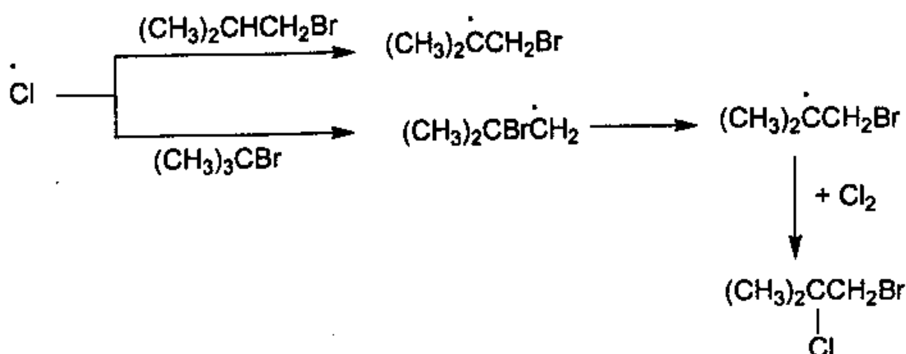
- Cả hai tác chất ban đầu cùng cho một sản phẩm thế, chứng tỏ có hiện tượng chuyển vị xảy ra làm thay đổi cấu trúc của gốc tự do trung gian. Trong đó, từ gốc tự do bậc một kém bền, có khả năng chuyển vị thành gốc tự do bậc hai hay bậc ba bền hơn.

- Thông thường, khác với carbocation trung gian có khả năng chuyển vị nguyên tử hydrogen hoặc nhóm methyl, gốc tự do không có khả năng chuyển vị những nhóm này. Tuy nhiên, kết quả thực nghiệm cho thấy gốc tự do trong trường hợp này có khả năng chuyển vị nguyên tử Br.

- Trường hợp *n*-propyl và isopropyl bromide:

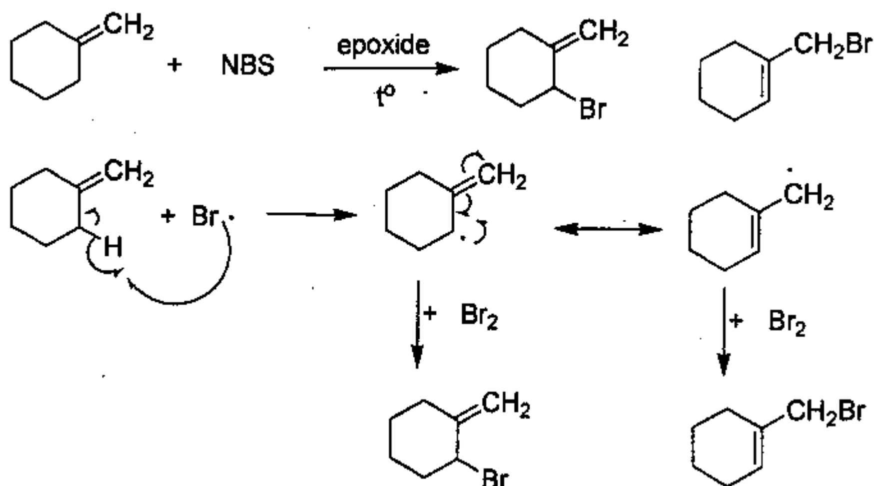


- Trường hợp isobutyl và *tert*-butyl bromide:

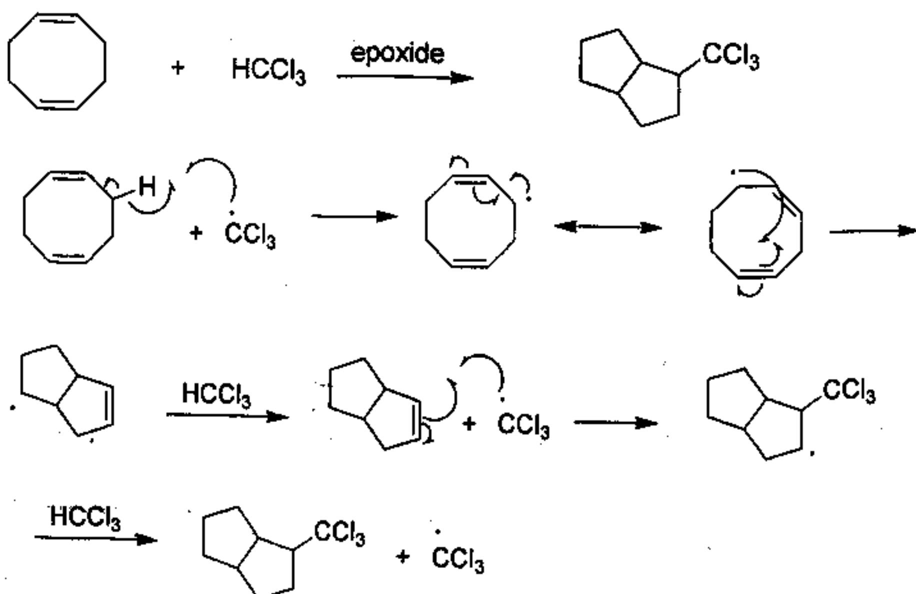


2.17. Giải thích cơ chế hình thành của các sản phẩm thế trong các phản ứng sau đây:

a)

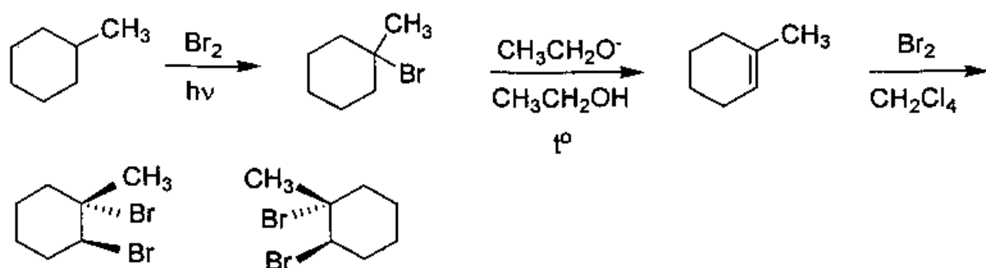


b)

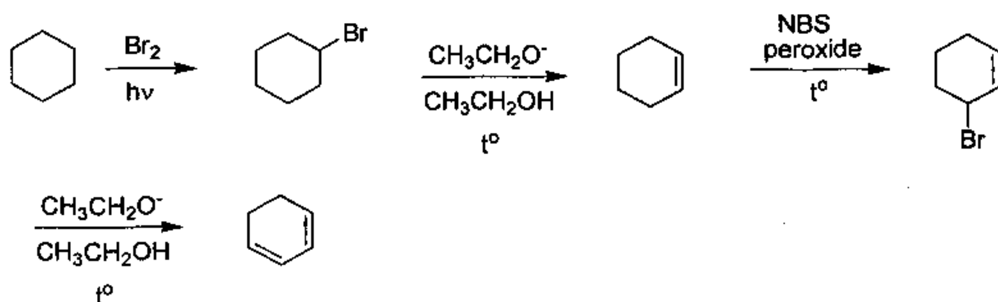


2.18. Hoàn thành các chuỗi phản ứng sau đây (tính cả các đồng phân lập thể nếu có):

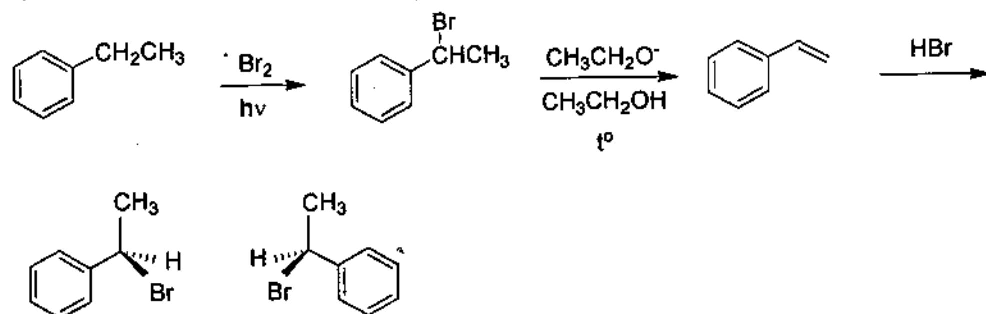
a)



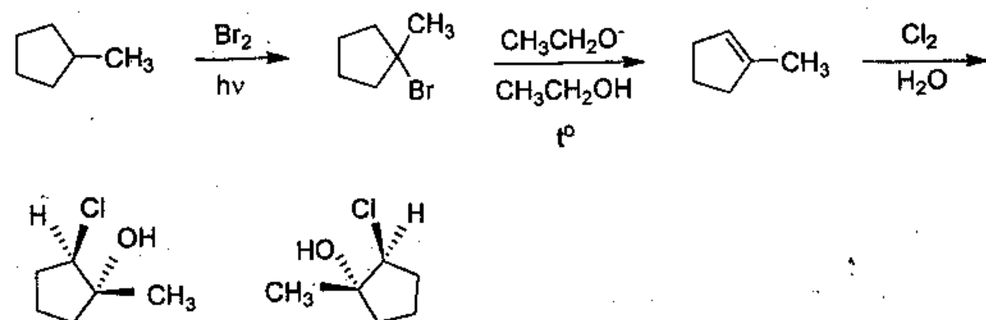
b)



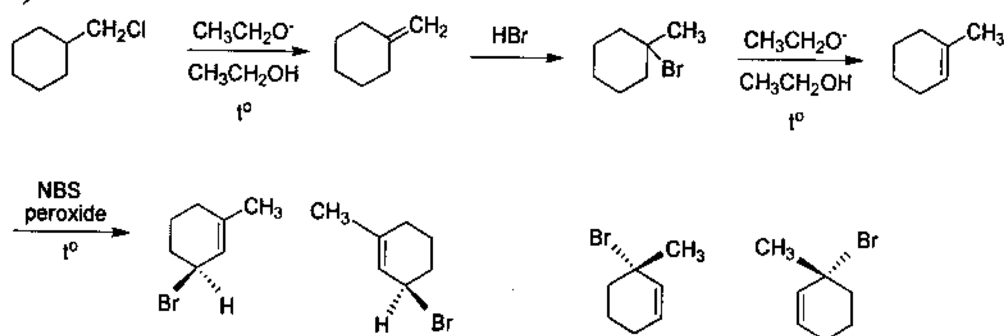
c)



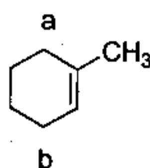
d)



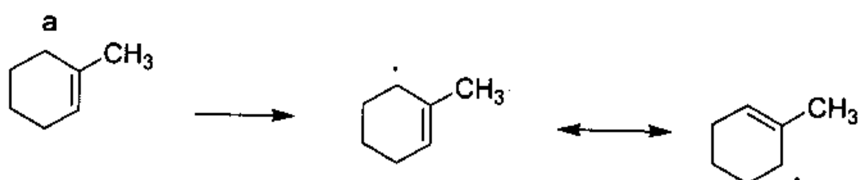
e)



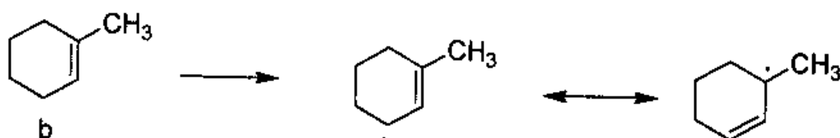
- Lưu ý trong trường hợp này:



khi tham gia phản ứng tách một nguyên tử hydrogen để hình thành gốc tự do họ allyl, khi tách loại hydrogen ở vị trí a, sẽ hình thành gốc tự do có khả năng chuyển vị như sau:



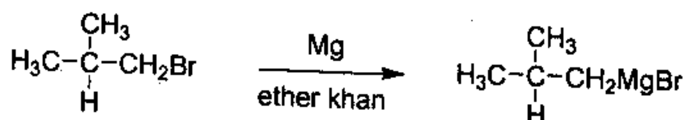
Khi tách loại hydrogen ở vị trí b, sẽ hình thành gốc tự do có khả năng chuyển vị thành những dạng bền hơn trường hợp tách hydrogen ở vị trí a:



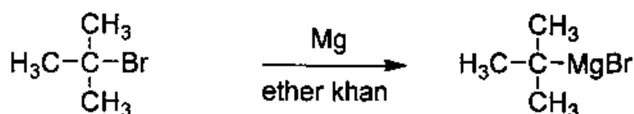
Do đó phản ứng hình thành hai sản phẩm đồng phân cấu tạo, mỗi sản phẩm là một đôi đối quang, tức là hình thành bốn đồng phân như trên.

2.19. Hoàn thành các phản ứng sau đây:

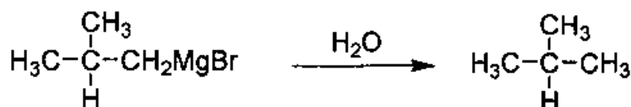
a) isobutyl bromide + Mg/ether khan:



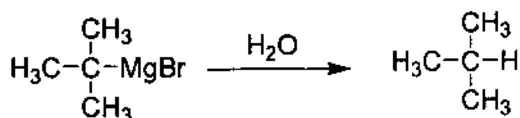
b) *tert*-butyl bromide + Mg/ether khan:



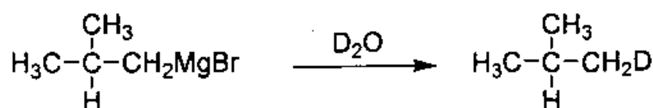
Sản phẩm câu a) + H_2O:



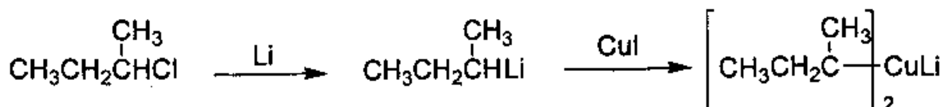
c) Sản phẩm câu b) + H_2O:



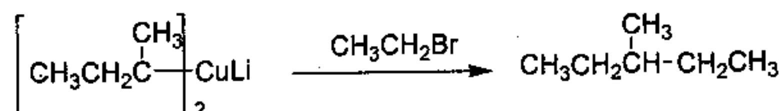
d) Sản phẩm câu a) + D_2O:



e) *sec*-butyl chloride + Li, sau đó + CuI:



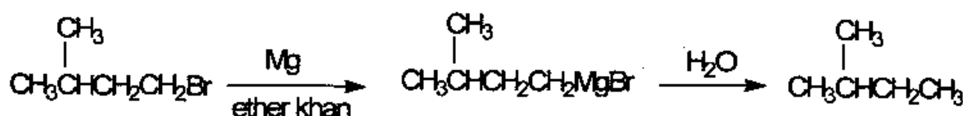
f) Sản phẩm câu f) + ethyl bromide:



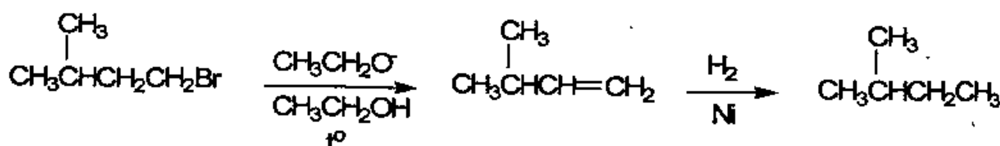
2.20. Từ 1-bromo-3-methylbutane, các hợp chất hữu cơ gồm một hay hai nguyên tử carbon và các hợp chất vô cơ tự chọn, hãy điều chế các chất sau đây:

- Có thể có nhiều phương pháp điều chế khác nhau, tùy thuộc vào các hóa chất có sẵn trong phòng thí nghiệm. Ở đây chỉ giới thiệu một số phương pháp tiêu biểu.

a) 2-methylbutane



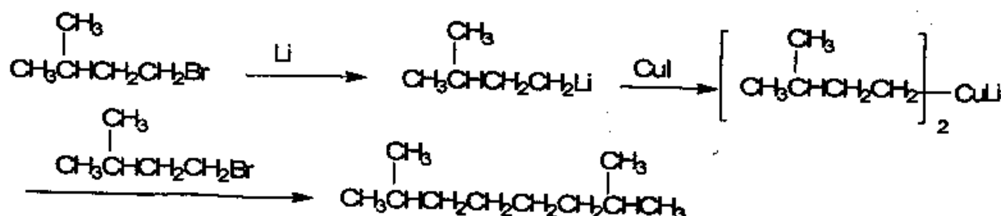
hoặc là sử dụng quy trình:



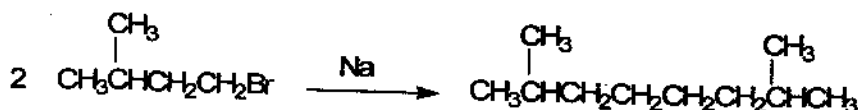
cũng có thể sử dụng quy trình:



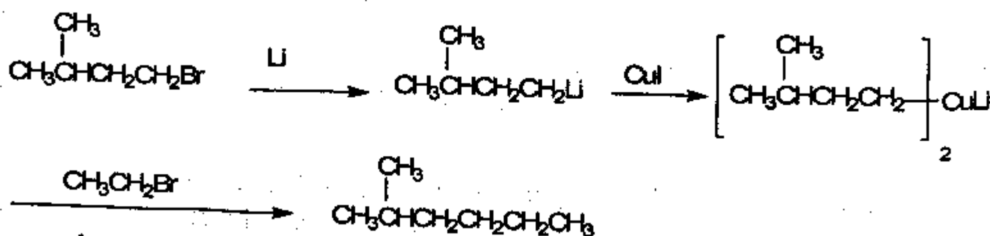
b) 2,7-dimethyloctane



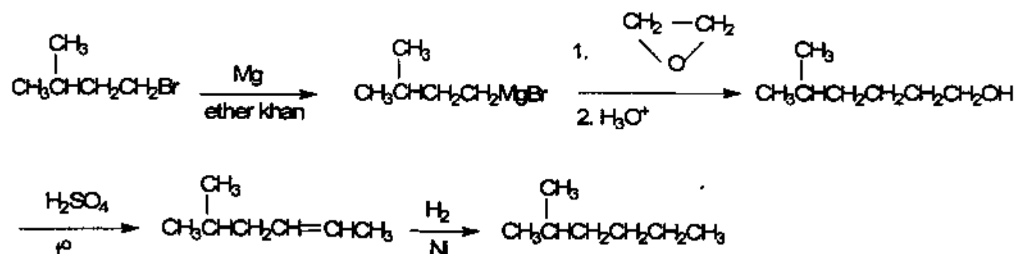
hoặc là sử dụng quy trình:



d) 2-methylhexane



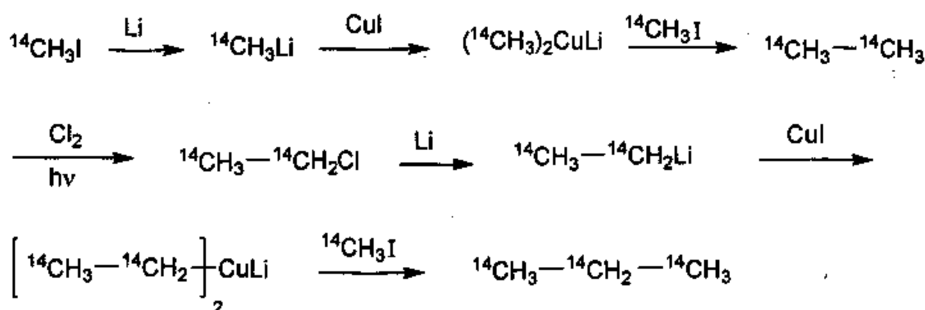
hoặc là sử dụng quy trình:



2.21. Đề xuất quy trình điều chế các chất sau đây:

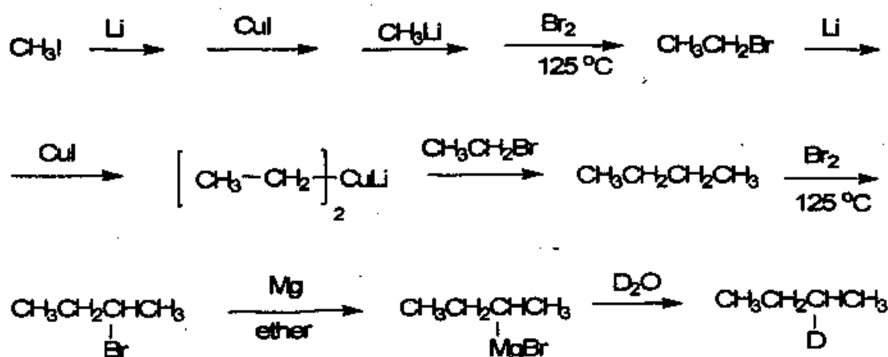
- Có thể có nhiều phương pháp điều chế khác nhau, tùy thuộc vào các hóa chất có sẵn trong phòng thí nghiệm. Ở đây chỉ giới thiệu một phương pháp tiêu biểu.

a) $^{14}CH_3{}^{14}CH_2{}^{14}CH_3$ từ $^{14}CH_3I$ và các chất vô cơ tự chọn



b) $CH_3CHDCH_2CH_3$ từ CH_3I và các chất vô cơ tự chọn

- Sử dụng quy trình tương tự như câu a), có thể điều chế ra CH_3CH_2Br
- Từ CH_3CH_2Br, có thể xử lý với Na để thu được $CH_3CH_2CH_2CH_3$ theo phản ứng Wurtz
- Cũng có thể xử lý với Li, sau đó là CuI, và tiếp theo là CH_3CH_2Br để thu được $CH_3CH_2CH_2CH_3$



a) $(CH_3)_2CH^{14}CH_3$ từ CH_3I, $^{14}CH_3I$ và các chất vô cơ tự chọn

$$CH_3I \xrightarrow{Li} \xrightarrow{CuI} \xrightarrow{CH_3I} \xrightarrow[125\,^oC]{Br_2} CH_3CH_2Br \xrightarrow{Li}$$

$$\xrightarrow{CuI} \xrightarrow{CH_3I} CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[125\,^oC]{Br_2} CH_3CH(Br)CH_3$$

$$\xrightarrow{Li} \xrightarrow{CuI} \xrightarrow{^{14}CH_3Li} CH_3CH(^{14}CH_3)CH_3$$

b) $(CH_3)_2C(^{14}CH_3)_2$ từ CH_3I, $^{14}CH_3I$ và các chất vô cơ tự chọn

$$CH_3I \xrightarrow{Li} \xrightarrow{CuI} \xrightarrow{CH_3I} \xrightarrow[125\,^oC]{Br_2} \xrightarrow{Li} \xrightarrow{CuI}$$

$$\xrightarrow{CH_3Li} \xrightarrow[125\,^oC]{Br_2} \xrightarrow{Li} \xrightarrow{CuI} \xrightarrow{^{14}CH_3I} CH_3CH(^{14}CH_3)CH_3$$

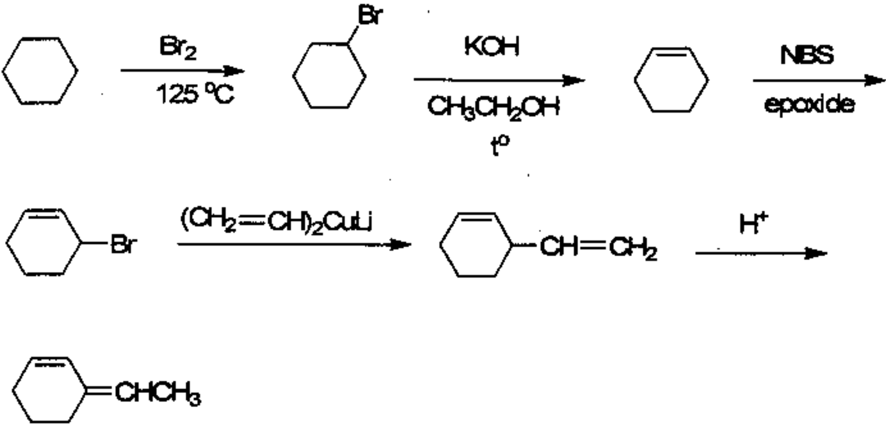
$$\xrightarrow[125\,^oC]{Br_2} CH_3C(Br)(^{14}CH_3)CH_3 \xrightarrow{Li} \xrightarrow{CuI} \xrightarrow{^{14}CH_3I} CH_3C(^{14}CH_3)_2CH_3$$

2.22. Từ cyclohexane và các hợp chất mạch hở cùng với các chất vô cơ tự chọn, hãy điều chế các chất sau đây:

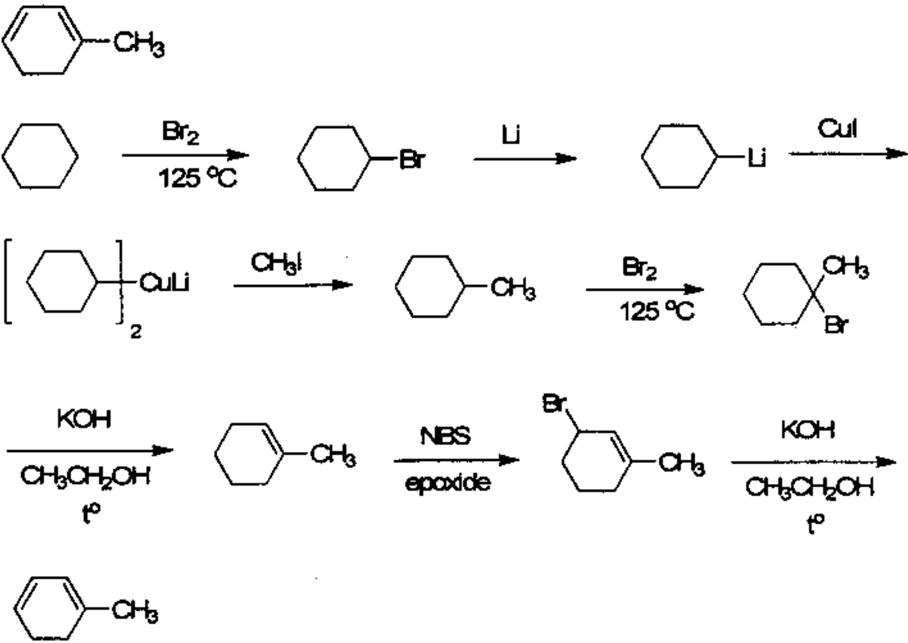
- Có thể có nhiều phương pháp điều chế khác nhau, tùy thuộc vào các hóa chất có sẵn trong phòng thí nghiệm. Ở đây chỉ giới thiệu một phương pháp tiêu biểu.

a)

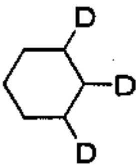
(cyclohexene ring)=CHCH3

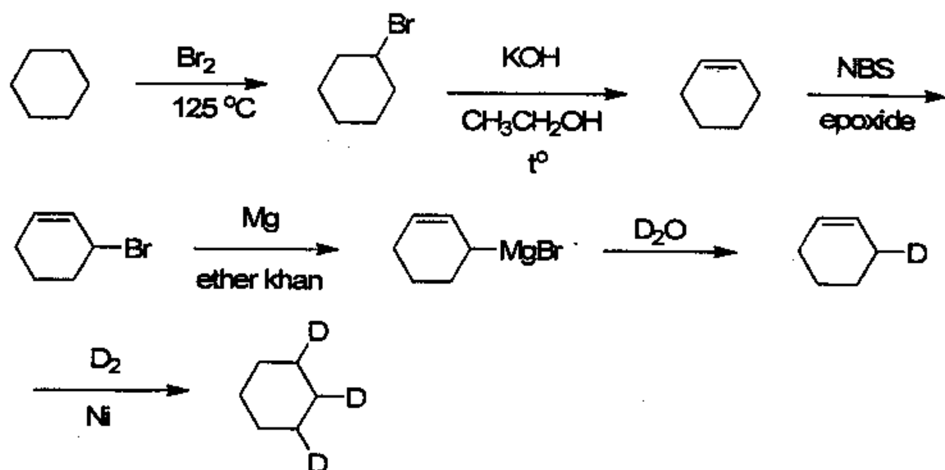

Br
Br2
125 °C
KOH
CH3CH2OH
t°
NBS
epoxide
Br
(CH2=CH)2CuLi
CH=CH2
H+
=CHCH3

b)


CH3
Br2
125 °C
Br
Li
Li
CuI
CuLi
2
CH3I
CH3
Br2
125 °C
CH3
Br
KOH
CH3CH2OH
t°
CH3
NBS
epoxide
Br
CH3
KOH
CH3CH2OH
t°
CH3

c)


D
D
D



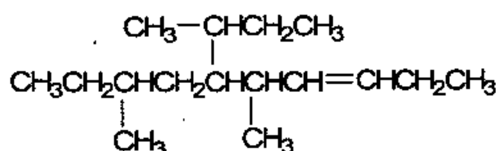
Br
Br_2
125 °C
KOH
CH_3CH_2OH
t°
NBS
epoxide
Br
Mg
ether khan
MgBr
D_2O
D
D_2
Ni
D
D
D

Chương 3

CÁC HỢP CHẤT HYDROCARBON KHÔNG NO

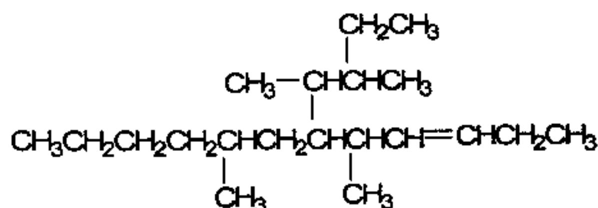
3.1. Gọi tên các hợp chất hydrocarbon không no sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

a)



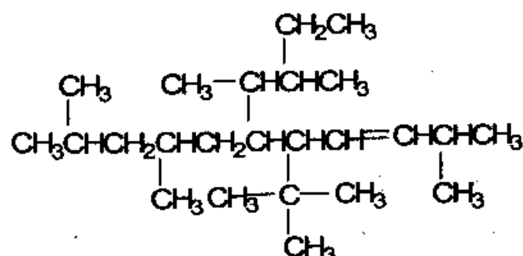
6-*sec*-butyl-5,8-dimethyl-3-decene

b)



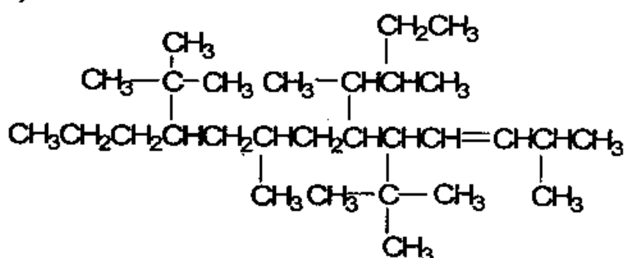
5,8-dimethyl-6-(3-methylpentan-2-yl)-3-dodecene

c)



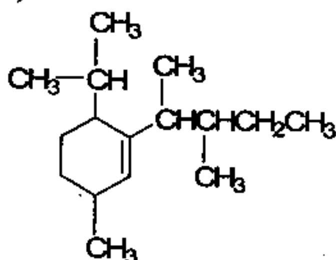
5-*tert*-butyl-2,8,10-trimethyl-6-(3-methylpentan-2-yl)-3-undecene

d)



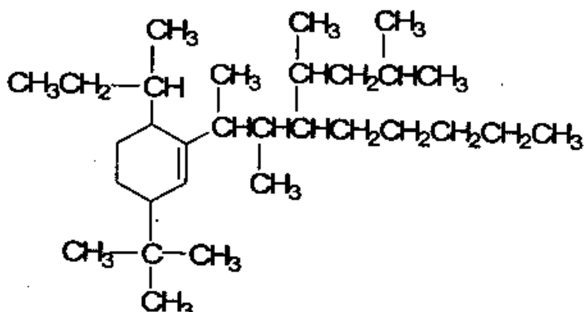
5,10-di-*tert*-butyl-2,8-dimethyl-6-(3-methylpentan-2-yl)3-tridecene

e)



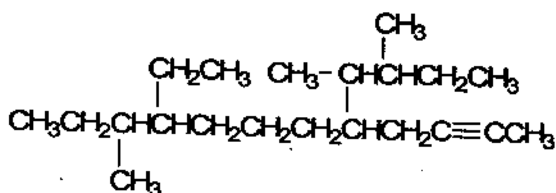
6-isopropyl-3-methyl-1-(3-methylpentan-2-yl)-1-cyclohexene

f)



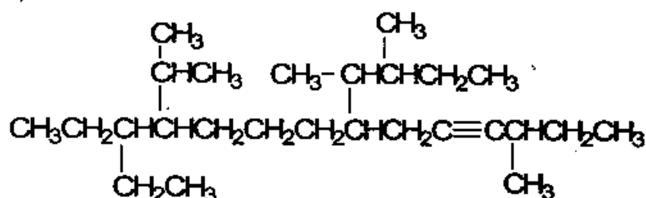
6-*sec*-butyl-3-*tert*-butyl-1-(3-methyl-4-(4-methylpentan-2-yl)nonan-2-yl)-1-cyclohexene

g)



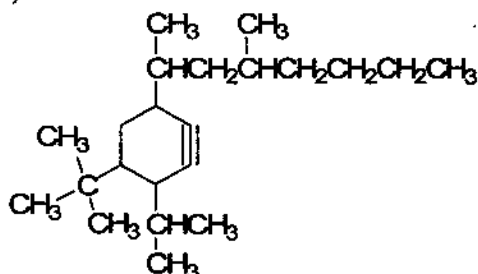
9-ethyl-10-methyl-5-(3-methylpentan-2-yl)-2-dodecyne

h)



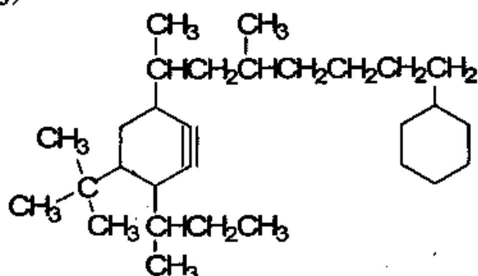
12-ethyl-11-isopropyl-3-methyl-7-(3-methylpentan-2-yl)-4-tetradecyne

i)



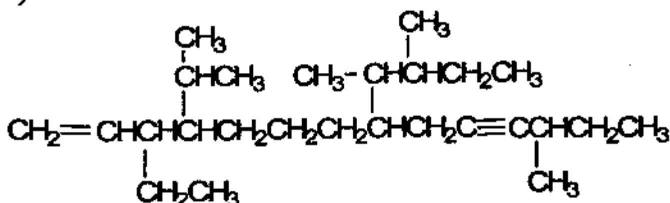
4-*tert*-butyl-3-isopropyl-6-(4-methyloctan-2-yl)-1-cyclohexyne

j)



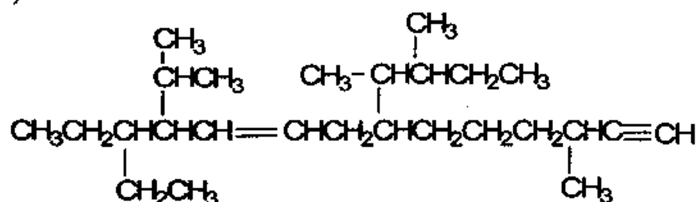
3-*sec*-butyl-4-*tert*-butyl-6-(7-cyclohexyl-4-methylheptan-2-yl)-1-cyclohexyne

k)



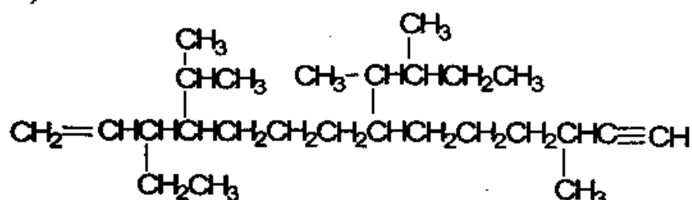
3-ethyl-4-isopropyl-12-methyl-8-(3-methylpentan-2-yl)-1-tetradecen-10-yne

l)



12-ethyl-11-isopropyl-3-methyl-7-(3-methylpentan-2-yl)-9-tetradecen-1-yne

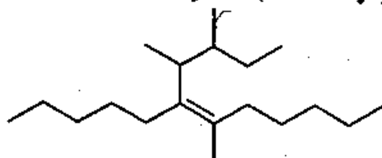
m)



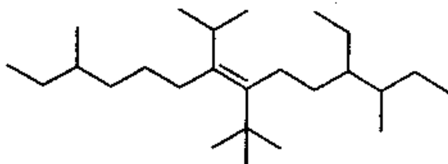
3-ethyl-4-isopropyl-12-methyl-8-(3-methylpentan-2-yl)-1-tetradecen-13-yne

3.2. Xác định công thức cấu tạo của các hợp chất hydrocarbon không no có tên sau đây, để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần viết đầy đủ:

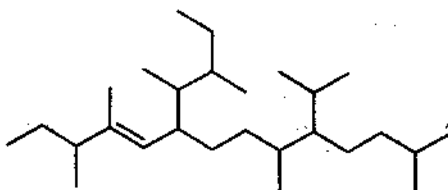
a) (*Z*)-6-methyl-7-(3-methylpentan-2-yl)9-dodecene:



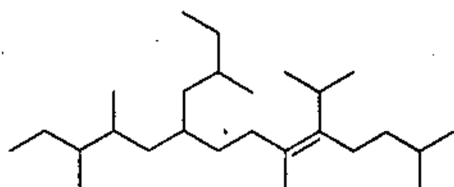
b) (*E*)-7-*tert*-butyl-4-ethyl-8-isopropyl-3,12-dimethyl-7-tetradecene:



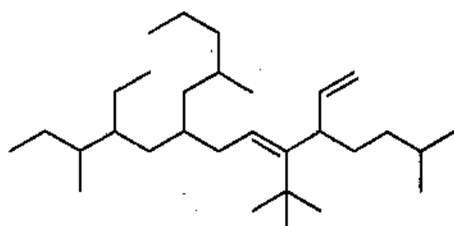
c) (*E*)-10-isopropyl-3,4,9,13-tetramethyl-6-(3-methylpentan-2-yl)-4-tetradecene:



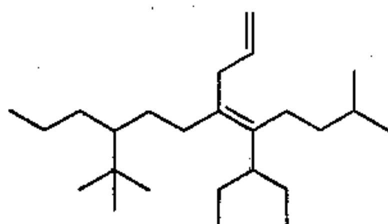
d) (Z)-5-isopropyl-2,6,11,12-tetramethyl-9-(2-methylbutyl)-5-tetradecene:



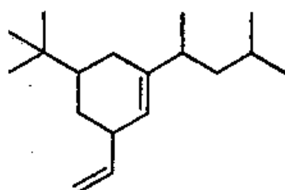
e) (*Z*)-6-tert-butyl-11-ethyl-2,12-dimethyl-9-(2-methylpentyl)-5-vinyl-6-tetradecene:



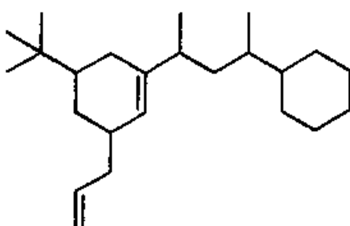
f) (*E*)-6-allyl-9-tert-butyl-2-methyl-5-(pentan-3-yl)-5-dodecene:



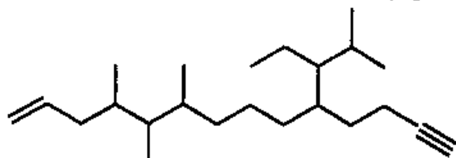
g) 5-*tert*-butyl-1-(4-methylpentan-2-yl)-3-vinyl-1-cyclohexene:



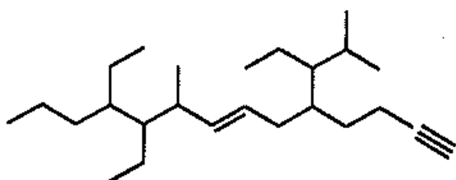
h) 3-allyl-5-*tert*-butyl-1-(4-cyclohexylpentan-2-yl)-1-cyclohexene:



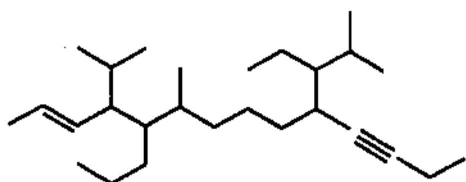
i) 4,5,6-trimethyl-10-(2-methylpentan-3-yl)-1-tetradecen-13-yne



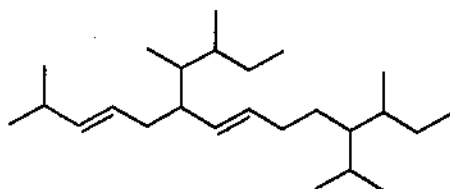
j) (*E*)-10,11-diethyl-9-methyl-5-(2-methylpentan-3-yl)-7-tetradecen-1-yne:



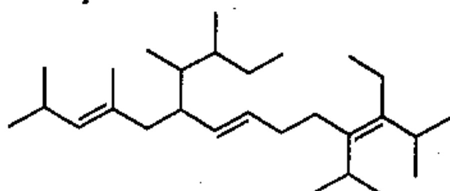
k) (*E*)-4-isopropyl-6-methyl-10-(2-methylpentan-3-yl)-5-propyl-2-tetradecen-11-yne:



l) (*3E,7E*)-11-isopropyl-2,12-dimethyl-6-(3-methylpentan-2-yl)-3,7-tetradecadiene:

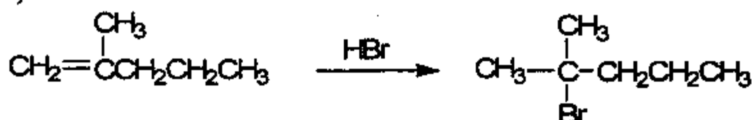


m) (*3Z,7E,11E*)-3-ethyl-4-isopropyl-2,11,13-trimethyl-9-(3-methylpentan-2-yl)-3,7,11-tetradecatriene:

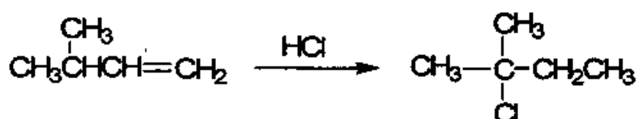


3.3. Hoàn thành các phản ứng sau đây, chưa quan tâm đến các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

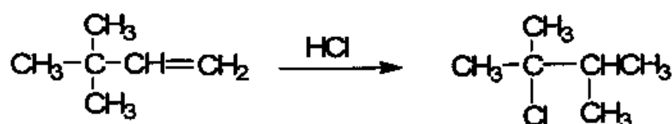
a)



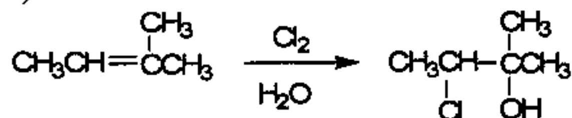
b)



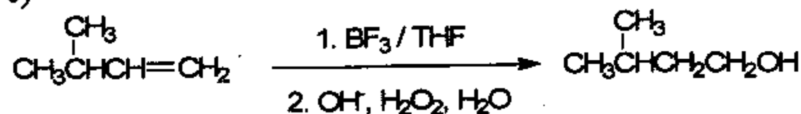
c)



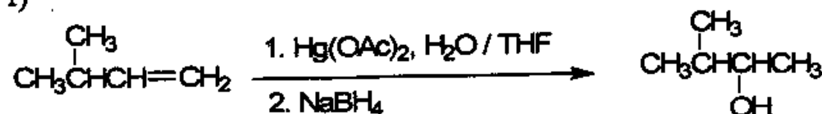
d)



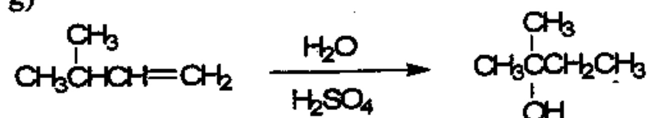
e)



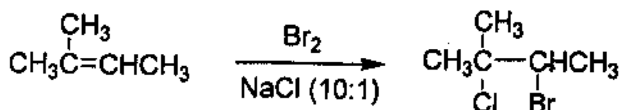
f)



g)



h)



3.4. Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

1. BF3
2. H2O2, OH-

Br2
CH2Cl2

H2 / Pt

H+
H2O

HBr

H+
CH3OH

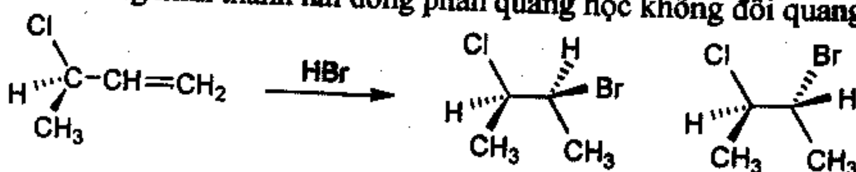
Br2
H2O

RCOOOH

3.5. Hoàn thành các phản ứng sau đây, xác định tất cả các đồng phân lập thể (nếu có) của sản phẩm từ phản ứng bằng công thức không gian ba chiều hoặc bằng công thức chiếu Fisher:

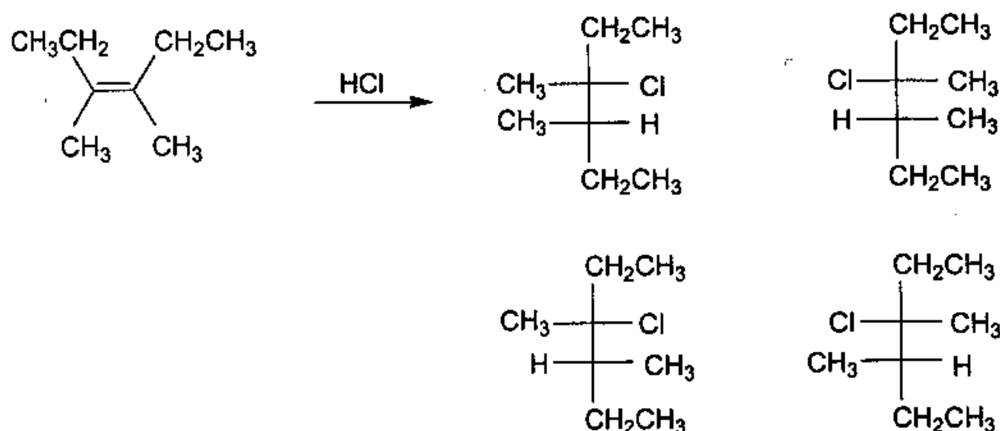
a) (*R*)-3-chloro-1-butene + HBr:

- Phản ứng hình thành hai đồng phân quang học không đối quang:



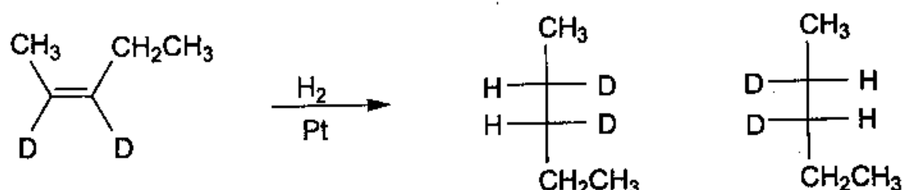
b) *cis*-3,4-dimethyl-3-hexene

- Phản ứng hình thành bốn đồng phân quang học, gồm có hai đôi đối quang:



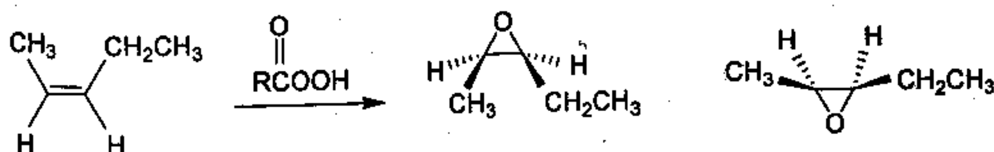
c) *cis*-2,3-dideuterio-2-pentene + H_2 / Pt

- Phản ứng hình thành hai đồng phân quang học là một đôi đối quang:



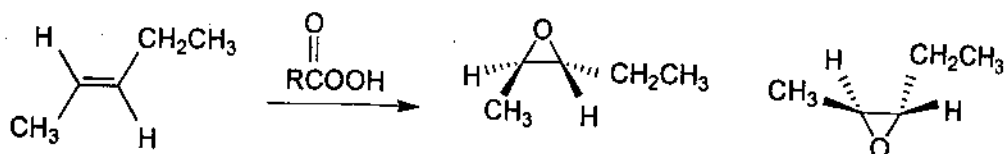
d) *cis*-2-pentene + RCOOOH

- Phản ứng hình thành hai đồng phân quang học là một đôi đối quang dạng *cis*:



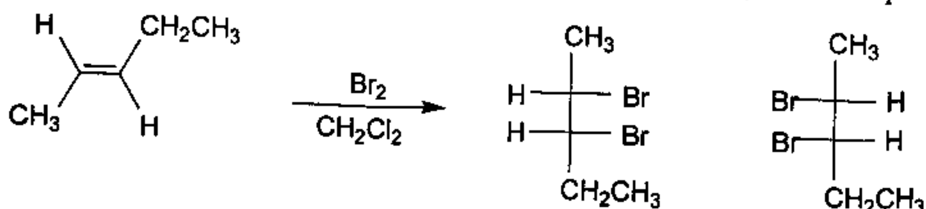
e) *trans*-2-pentene + RCOOOH

- Phản ứng hình thành hai đồng phân quang học là một đôi đối quang dạng *trans*:



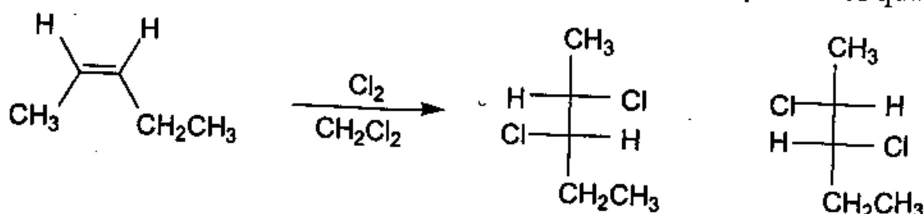
f) *trans*-2-pentene + Br_2 / CH_2Cl_2

- Phản ứng hình thành hai đồng phân quang học là một đôi đối quang:

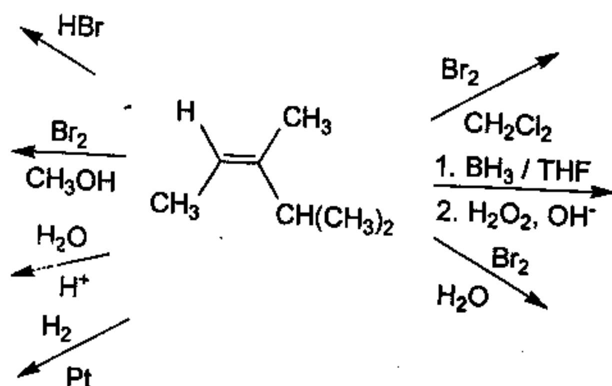


g) *cis*-2-pentene + Cl_2 / CH_2Cl_2

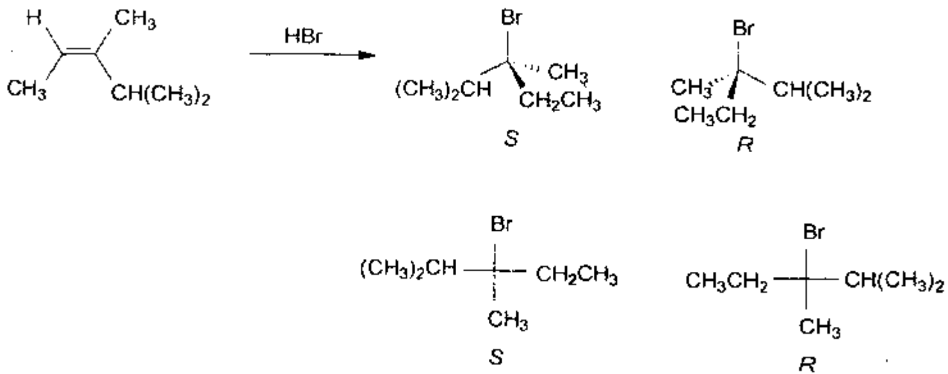
- Phản ứng hình thành hai đồng phân quang học là một đôi đối quang:



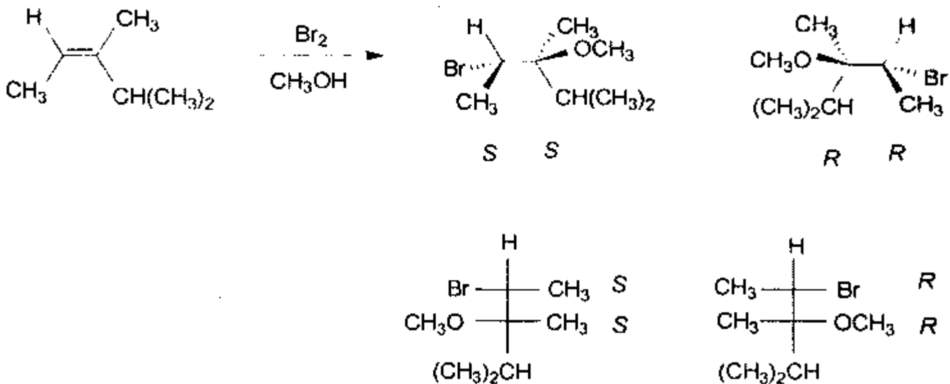
3.6. Xác định sản phẩm của các phản ứng sau đây, bao gồm cả các đồng phân lập thể theo cả công thức không gian ba chiều và công thức chiếu Fisher. Xác định cấu hình tuyệt đối của các sản phẩm theo hệ danh pháp *(R)-(S)*:



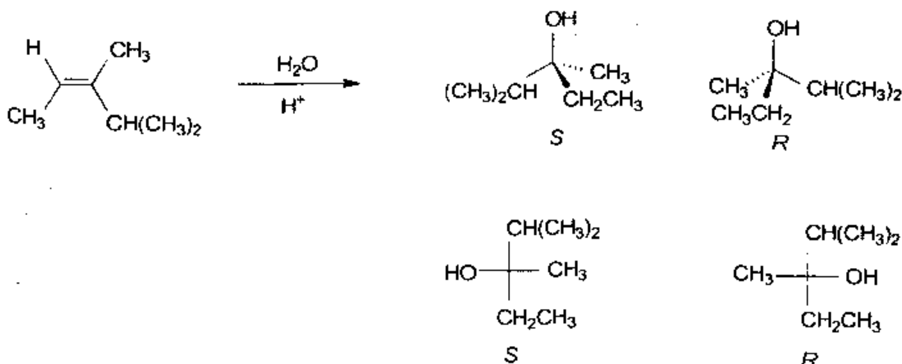
- Phản ứng với HBr sẽ hình thành hai đồng phân quang học là một đôi đối quang:



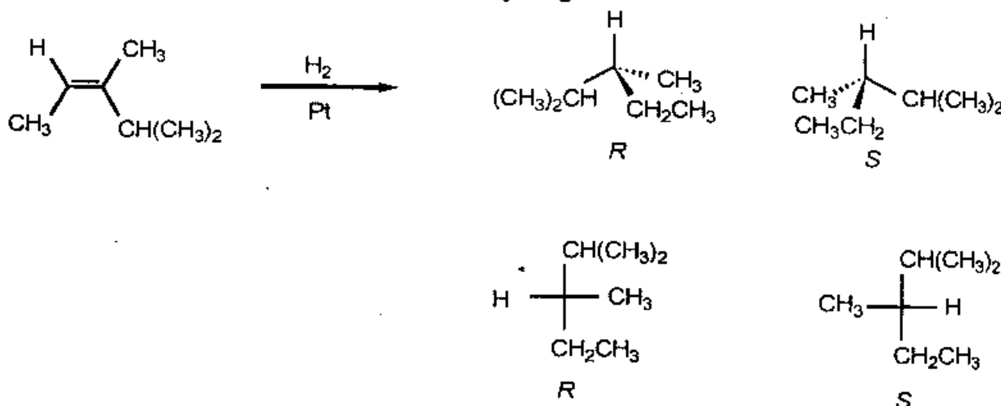
- Phản ứng với Br_2 trong CH_3OH sẽ hình thành hai đồng phân quang học là một đôi đối quang:



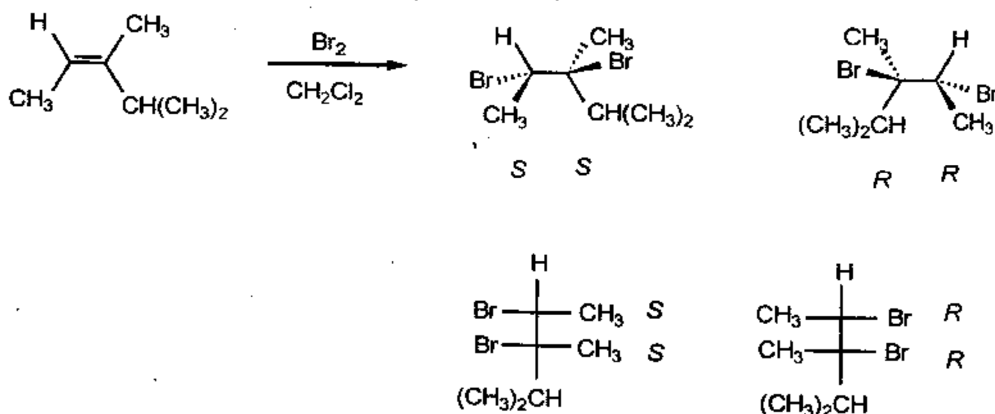
- Phản ứng với H_2O có mặt xúc tác acid sẽ hình thành hai đồng phân quang học là một đôi đối quang:



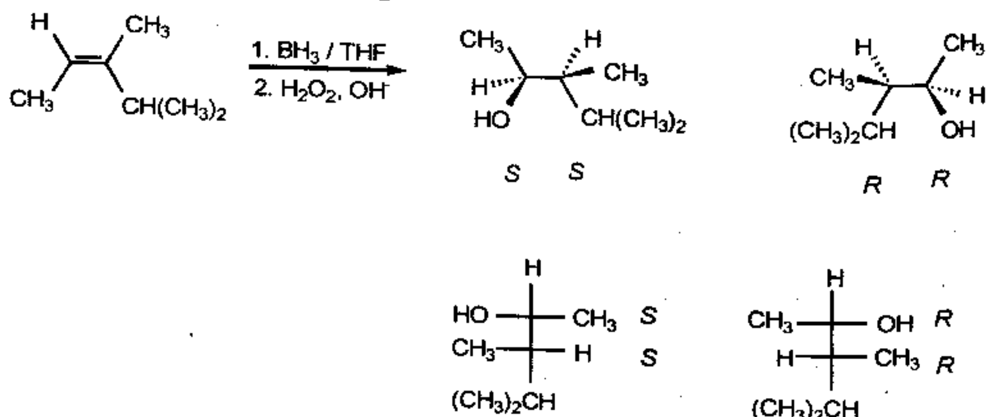
- Phản ứng với H_2 có mặt xúc tác platinum sẽ hình thành hai đồng phân quang học là một đôi đối quang:



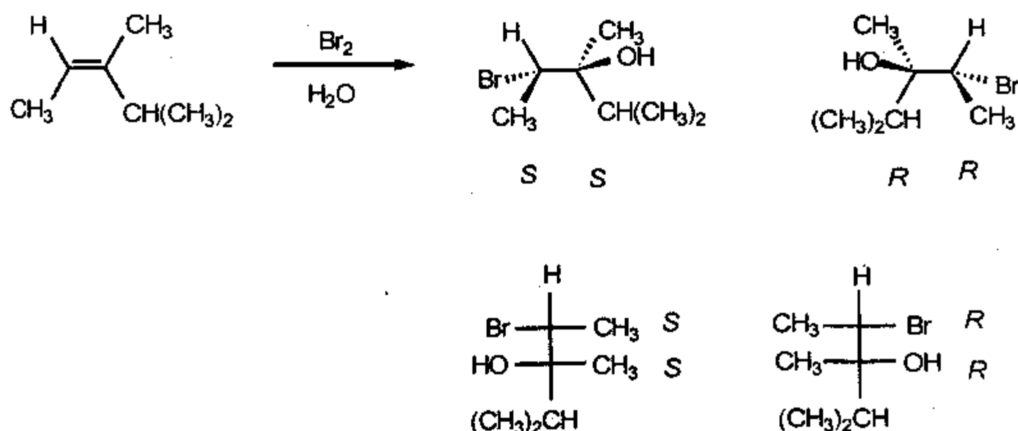
- Phản ứng với Br_2 trong dung môi CH_2Cl_2 sẽ hình thành hai đồng phân quang học là một đôi đối quang:



- Phản ứng với BH_3 sau đó là giai đoạn oxy hóa bằng H_2O_2 trong môi trường kiềm (cộng hợp kiểu *cis*) sẽ hình thành hai đồng phân quang học là một đôi đối quang:

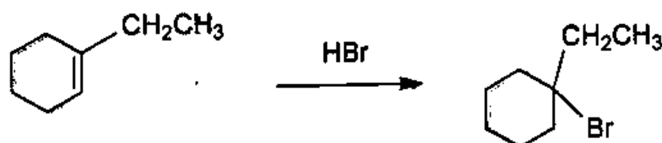


- Phản ứng với Br_2 trong dung môi H_2O sẽ hình thành hai đồng phân quang học là một đôi đối quang:

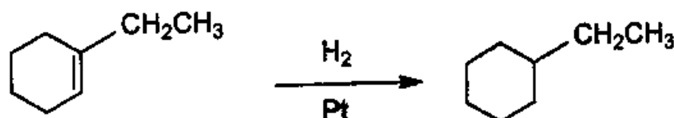


3.7. Hoàn thành các phản ứng sau đây, xác định tất cả các đồng phân lập thể (nếu có) của sản phẩm từ phản ứng:

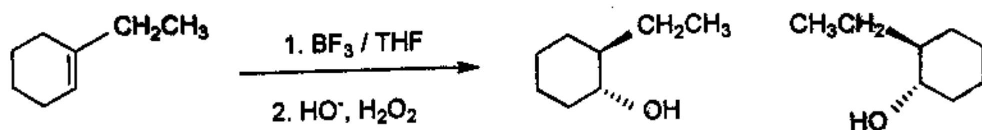
a) Sản phẩm không có đồng phân lập thể:



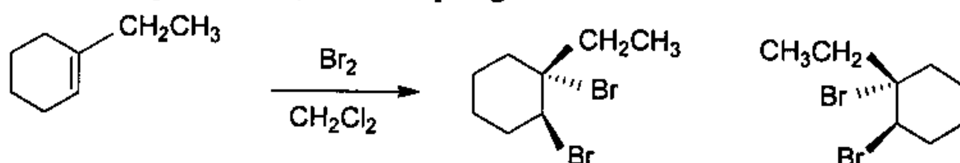
b) Sản phẩm không có đồng phân lập thể:



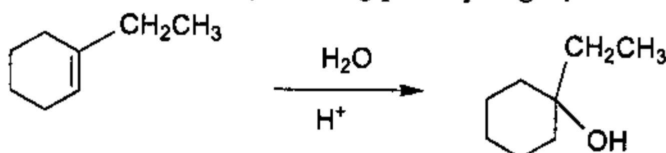
c) Sản phẩm là một đôi đối quang, trong đó nhóm –OH và hydrogen gắn vào cùng một phía so với mặt phẳng chứa liên kết đôi (cộng hợp kiểu *cis*):



d) Sản phẩm là một đôi đối quang:

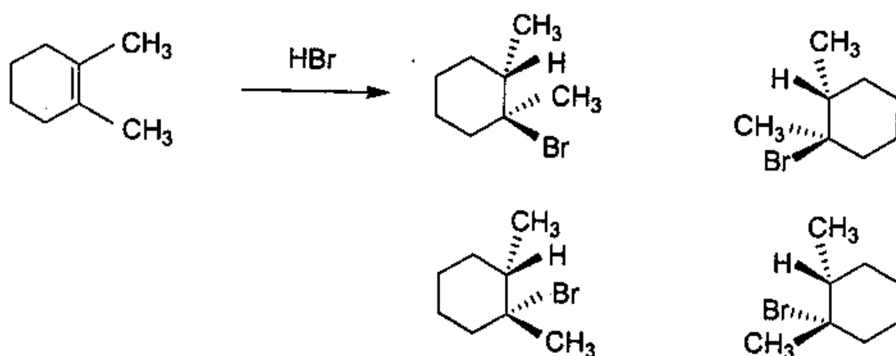


e) Sản phẩm không có đồng phân quang học:

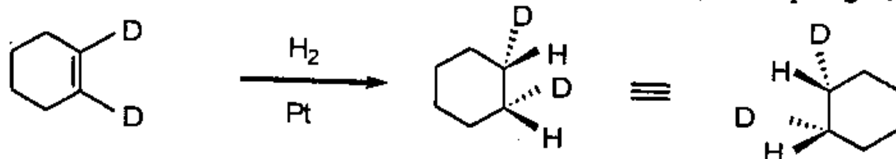


3.8. Hoàn thành các phản ứng sau đây, xác định tất cả các đồng phân lập thể (nếu có) của sản phẩm từ phản ứng:

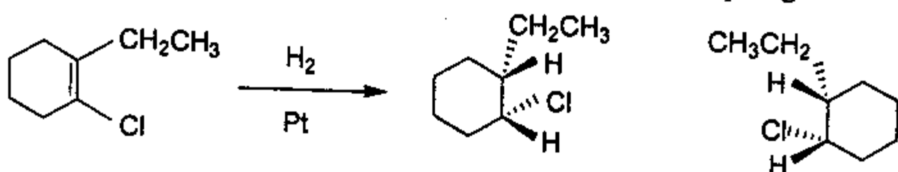
a) Phản ứng hình thành bốn sản phẩm, một đôi đối quang là đồng phân *cis*, và một đôi đối quang là đồng phân *trans*:



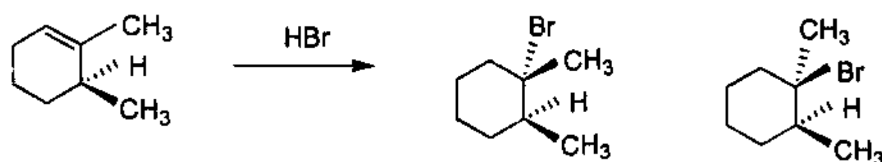
b) Phản ứng hình thành đồng phân *meso*, không có hoạt tính quang học:



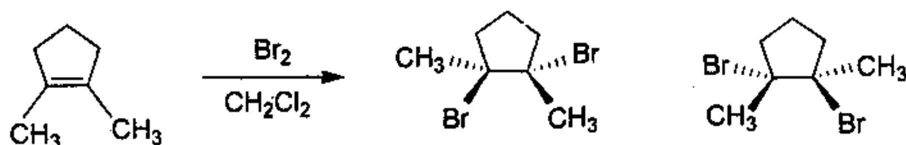
c) Phản ứng hình thành hai sản phẩm là một đôi đối quang:



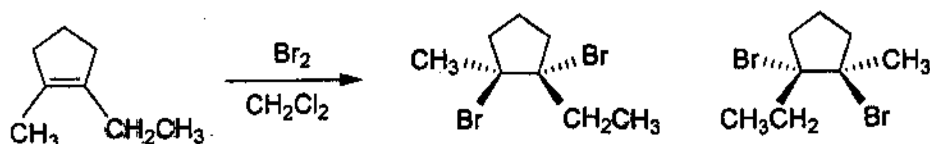
d) Phản ứng hình thành hai đồng phân quang học không đối quang:



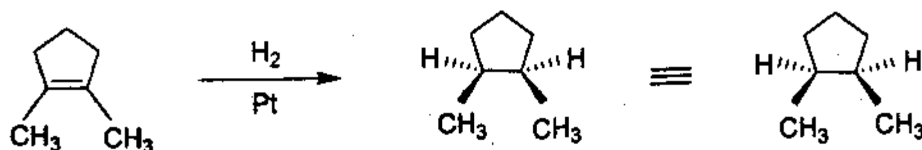
e) Phản ứng hình thành hai sản phẩm là một đôi đối quang:



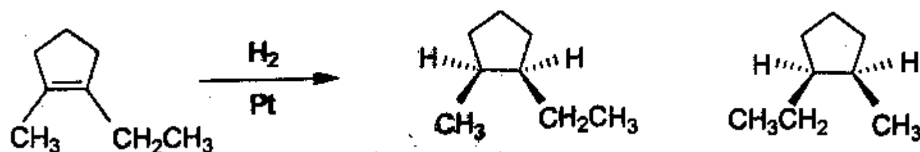
f) Phản ứng hình thành hai sản phẩm là một đôi đối quang:



g) Phản ứng hình thành đồng phân *meso*, không có hoạt tính quang học:



h) Phản ứng hình thành hai sản phẩm là một đôi đối quang:



3.9. Khi được xử lý với dung dịch $KMnO_4$ loãng ở nhiệt độ thấp, từ đồng phân *cis*-2-butene thu được sản phẩm 2,3-butanediol có nhiệt độ nóng chảy 34 °C, và từ đồng phân *trans*-2-butene cũng thu được sản phẩm 2,3-*butanediol* có nhiệt độ nóng chảy 19 °C. Sản phẩm 2,3-butanediol này được nhận danh bằng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) và khối phổ (MS) thông thường. Cả hai sản phẩm diol này đều không có hoạt tính quang học. Tuy nhiên, khi thực hiện quá trình phân riêng hai đồng phân đối quang từ hỗn hợp racemic cho hai sản phẩm

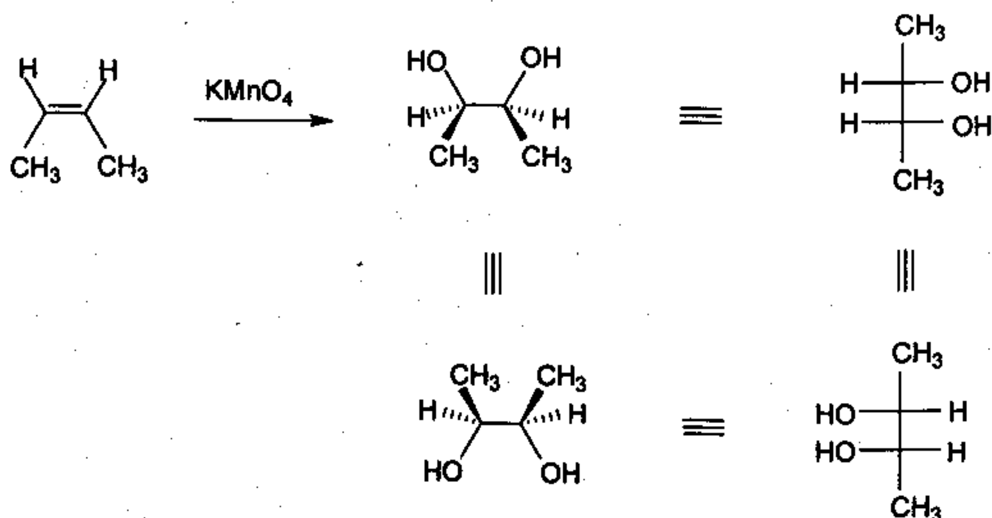
này, sản phẩm diol có nhiệt độ nóng chảy 19 °C có thể phân riêng thành hai đồng phân khác nhau có hàm lượng bằng nhau, có hoạt tính quang học, làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực một góc như nhau nhưng ngược chiều với nhau. Trong khi đó, sản phẩm diol có nhiệt độ nóng chảy 34 °C không thể phân riêng thành hai đồng phân bằng quy trình nói trên.

a) Giải thích các hiện tượng nói trên, và chỉ rõ đồng phân nào có nhiệt độ nóng chảy 19 °C, đồng phân nào có nhiệt độ nóng chảy 34 °C:

- Sản phẩm diol có nhiệt độ nóng chảy 19 °C mà không có hoạt tính quang học, và có khả năng phân riêng thành hai đồng phân khác nhau có hàm lượng bằng nhau, có hoạt tính quang học, làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực một góc như nhau nhưng ngược chiều với nhau, đó là hỗn hợp *racemic* gồm có *(2R,3R)*- và *(2S,3S)*-2,3-butanediol.

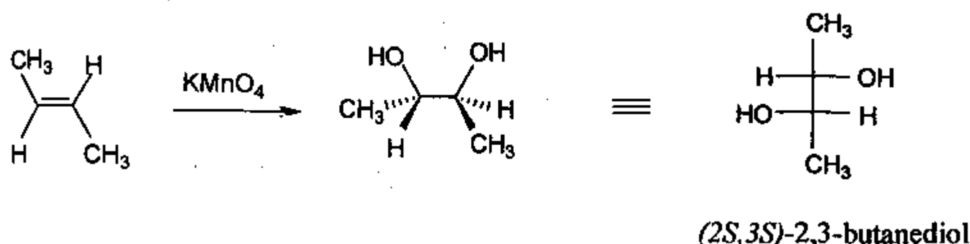
- Sản phẩm diol có nhiệt độ nóng chảy 34 °C, không có hoạt tính quang học, không thể phân riêng thành hai đồng phân bằng quy trình nói trên là đồng phân *meso*-2,3-butanediol. Đồng phân *meso* có cấu trúc phân tử đối xứng, do đó có nhiệt độ nóng chảy cao hơn.

- Phản ứng của đồng phân *cis*-2-butene xảy ra như sau:

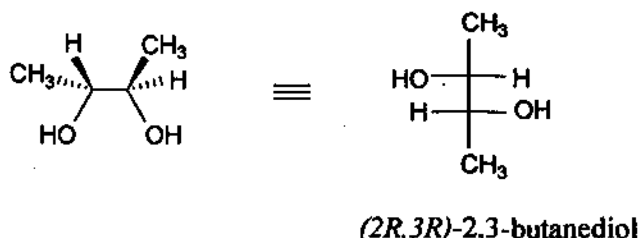


meso-2,3-butanediol

- Phản ứng của đồng phân *trans*-2-butene xảy ra hình thành hỗn hợp *racemic* như sau:



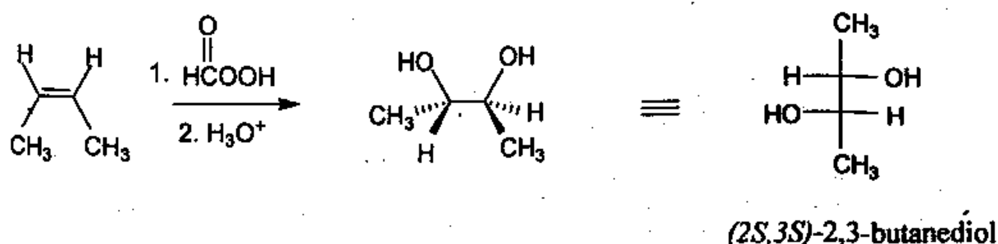
(2S,3S)-2,3-butanediol



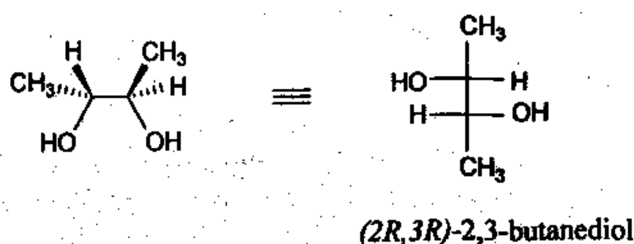
(2R,3R)-2,3-butanediol

b) Nếu xử lý các hợp chất alkene nói trên với HCOOOH và sau đó thủy phân trong môi trường acid, sẽ xảy ra hiện tượng gì đối với các sản phẩm của phản ứng:

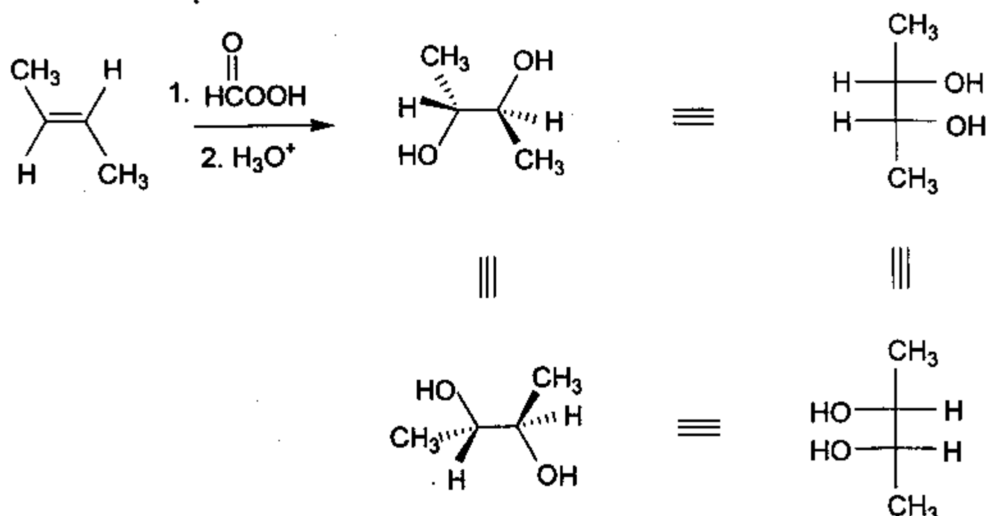
- Khi xử lý với HCOOOH, sẽ cho kết quả ngược với trường hợp nói trên. Trong đó, đồng phân *cis*-2-butene sẽ hình thành hỗn hợp *racemic* của *(2R,3R)*- và *(2S,3S)*-2,3-butanediol có nhiệt độ nóng chảy 19 °C, và đồng phân *trans*-2-butene sẽ hình thành đồng phân *meso*-2,3-butanediol có nhiệt độ nóng chảy 34 °C.



(2S,3S)-2,3-butanediol



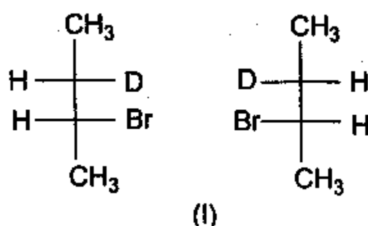
(2R,3R)-2,3-butanediol



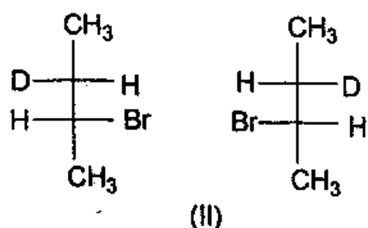
meso-2,3-butanediol

3.10. Xét các đôi đối quang sau đây:

- Đôi đối quang thứ nhất:



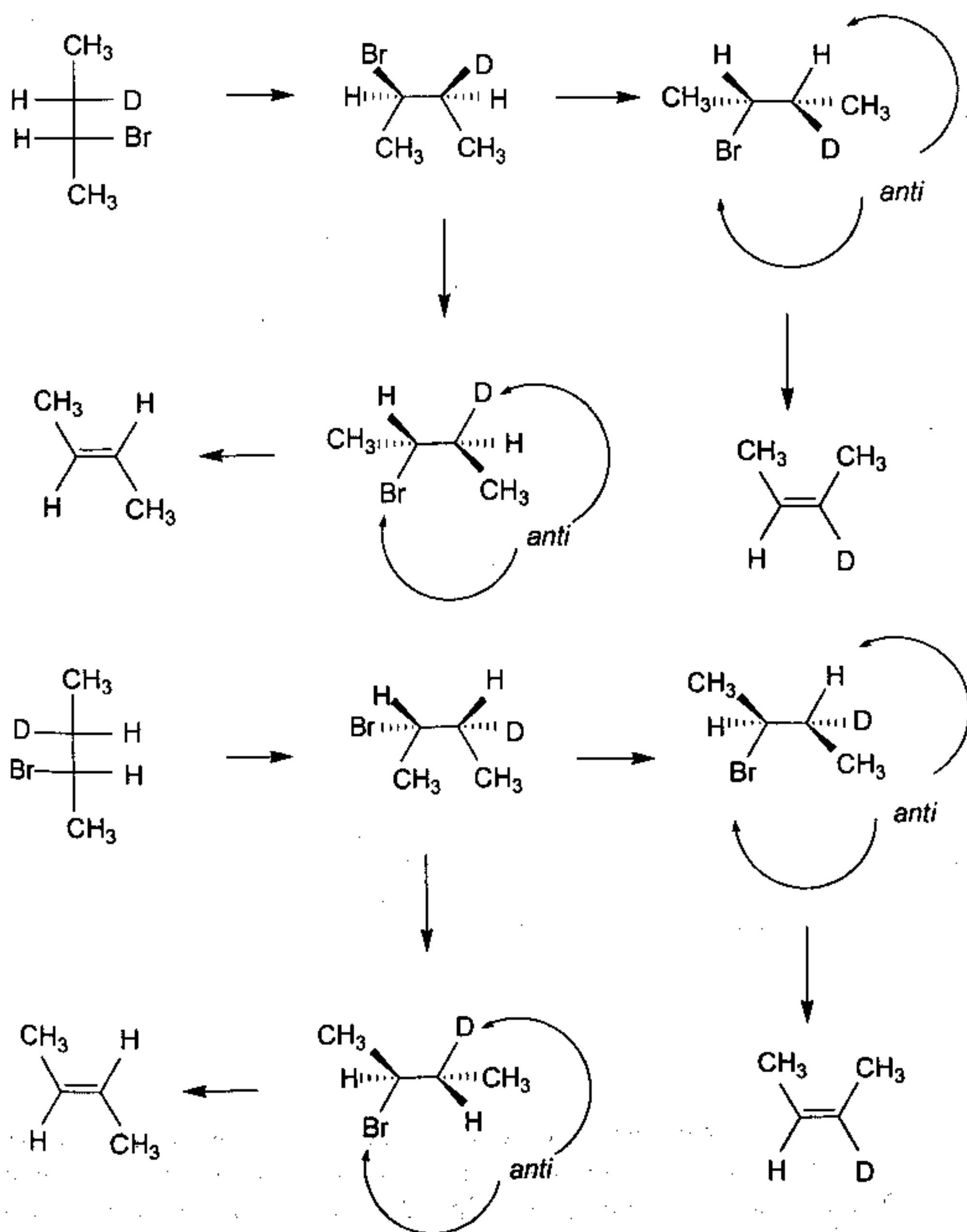
- Đôi đối quang thứ hai:



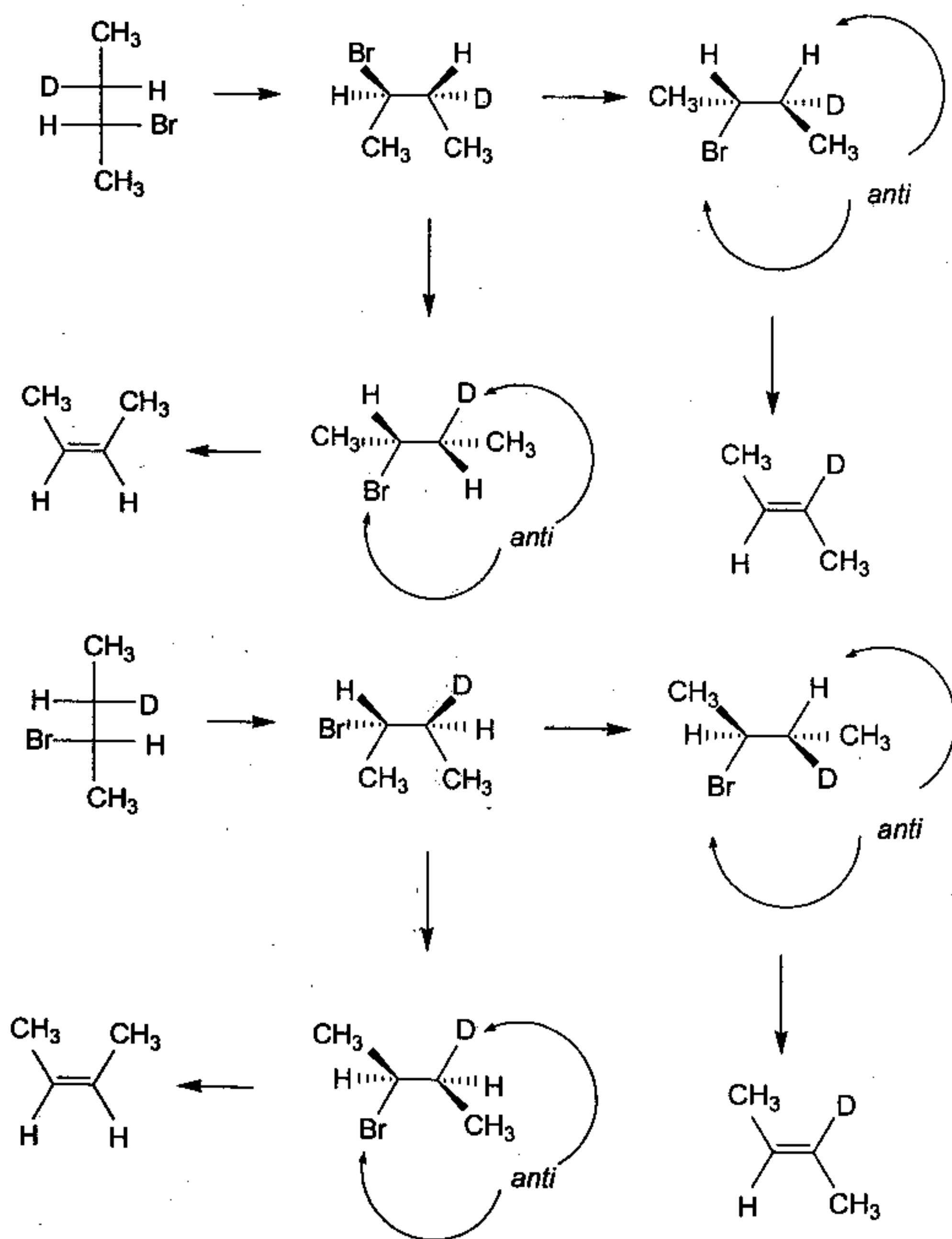
* Khi xử lý đôi đối quang (I) với CH_3CH_2OK đậm đặc trong C_2H_5OH ở nhiệt độ cao, sẽ thu được đồng phân *cis*-2-butene chứa nguyên tử D và đồng phân *trans*-2-butene không chứa nguyên tử D. Trong khi xử lý đôi đối quang (II) trong điều kiện tương tự sẽ hình thành đồng phân *trans*-2-butene chứa nguyên tử D và đồng phân *cis*-2-butene không chứa nguyên tử D. Giải thích hiện tượng này.

- Phản ứng tách loại với tác nhân ái nhân mạnh ở nồng độ cao sẽ xảy ra theo cơ chế tách loại E2, trong đó hai nguyên tử tách ra phải ở vị trí anti với nhau. Trong từng trường hợp, tách ra cùng với nguyên tử Br là nguyên tử H hay D, tùy thuộc vào cấu hình của tác chất ban đầu.

- Trường hợp phản ứng tách loại của đôi đối quang thứ nhất:

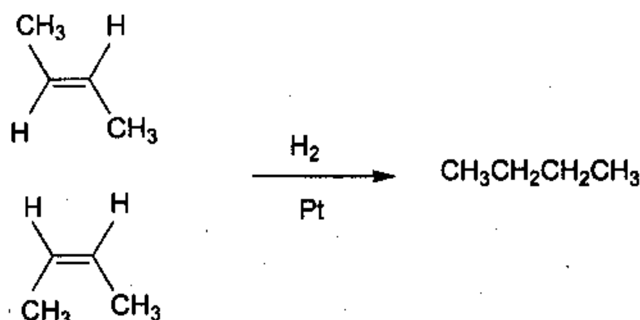


- Trường hợp phản ứng tách loại của đôi đối quang thứ hai:

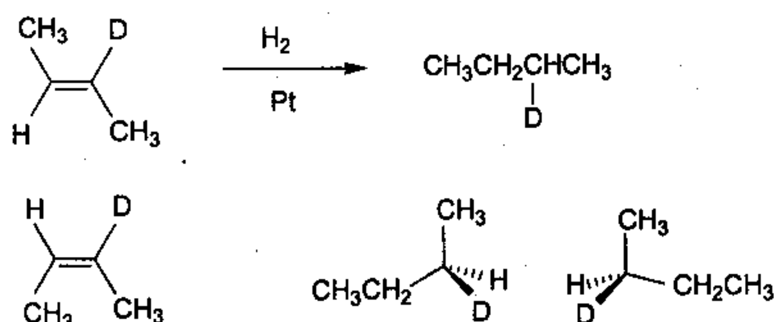


* Thực hiện phản ứng giữa các đồng phân alkene này với D_2 hoặc H_2 có mặt xúc tác platinum, sẽ thu được các sản phẩm alkane tương ứng. Xác định tất cả các đồng phân lập thể (nếu có) của sản phẩm alkane thu được.

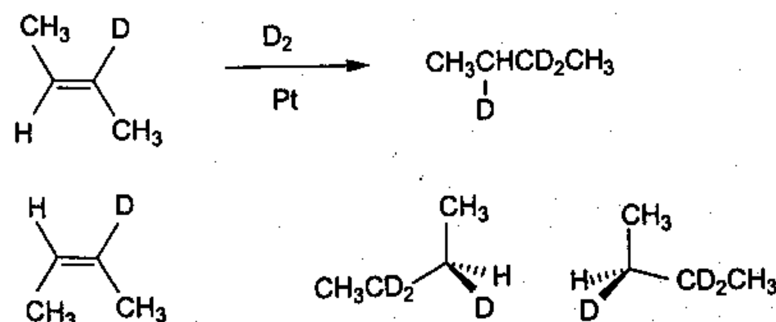
- Thực hiện phản ứng với H_2 của các đồng phân alkene không chứa nguyên tử D, sẽ thu được butane, không có đồng phân hình học và quang học, chỉ có đồng phân cấu dạng.



- Thực hiện phản ứng với H_2 của các đồng phân alkene có chứa nguyên tử D, sẽ thu được sản phẩm là một đôi đối quang ở dạng hỗn hợp *racemic:*

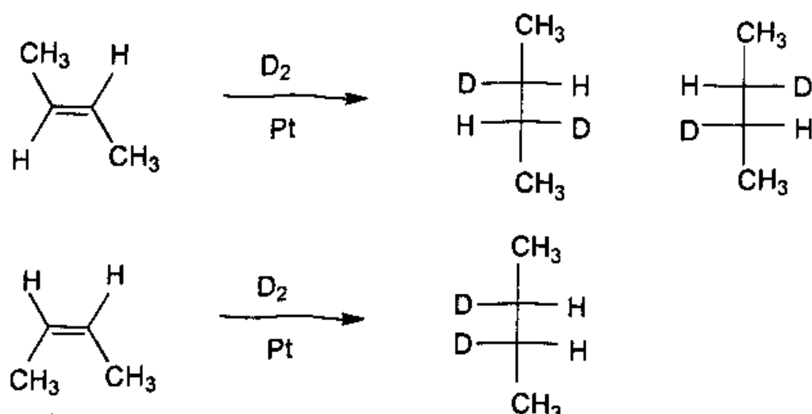


- Thực hiện phản ứng với D_2 của các đồng phân alkene có chứa nguyên tử D, sẽ thu được sản phẩm là một đôi đối quang ở dạng hỗn hợp *racemic*:



- Thực hiện phản ứng với D_2 của các đồng phân alkene không chứa nguyên tử D, đồng phân *trans*-2-butene sẽ hình thành một đôi đối

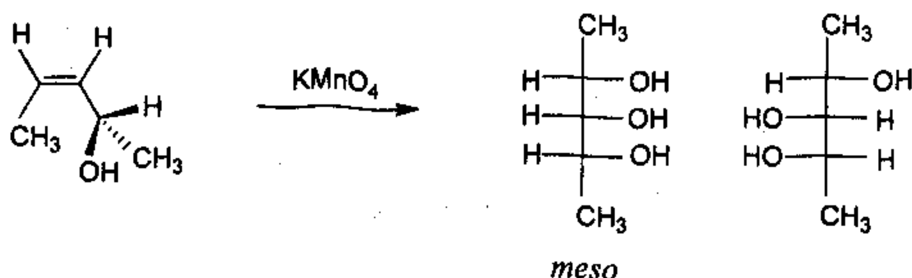
quang ở dạng hỗn hợp *racemic*, đồng phân *cis*-2-butene sẽ hình thành sản phẩm là đồng phân *meso*:



3.11. Xác định tất cả các đồng phân lập thể của sản phẩm hình thành từ các phản ứng sau đây, chỉ rõ đồng phân *meso* nếu có:

a) *(S)(Z)*-3-pentenol-2 và $KMnO_4$ loãng, hình thành sản phẩm có công thức phân tử $C_5H_{12}O_3$:

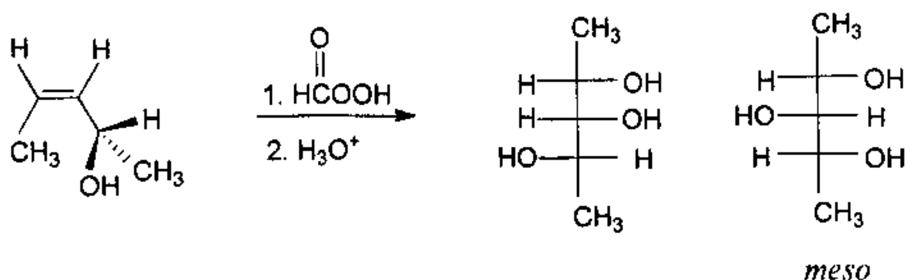
- Cấu hình của nguyên tử carbon bất đối xứng (*S*) trong nguyên liệu bạn đầu không thay đổi trong quá trình phản ứng. Hai nhóm –OH sẽ gắn vào cùng một phía so với mặt phẳng liên kết đôi. Phản ứng sẽ hình thành một đồng phân *meso*, và một đồng phân có hoạt tính quang học.



meso

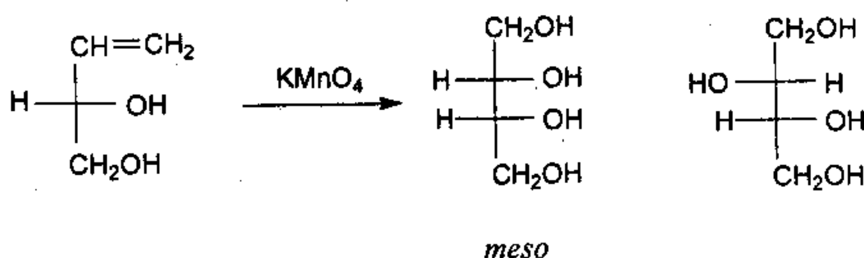
b) *(S)(Z)*-3-pentenol-2 và HCOOOH, sau đó thủy phân trong môi trường acid, hình thành sản phẩm có công thức phân tử $C_5H_{12}O_3$:

- Cấu hình của nguyên tử carbon bất đối xứng (*S*) trong nguyên liệu bạn đầu không thay đổi trong quá trình phản ứng. Hai nhóm –OH sẽ gắn vào khác phía so với mặt phẳng liên kết đôi. Phản ứng cũng sẽ hình thành một đồng phân *meso*, và một đồng phân có hoạt tính quang học.



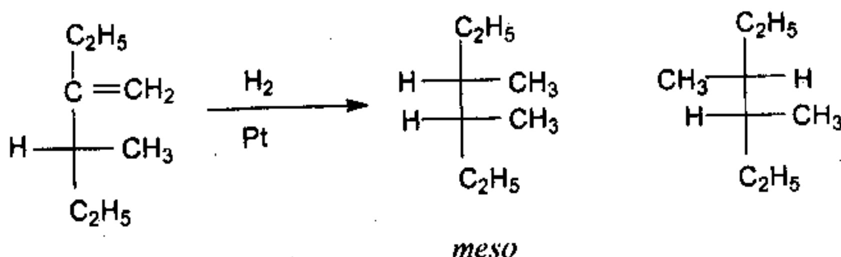
c) (*S*)-$HOCH_2CHOHCH{=}CH_2$ và $KMnO_4$ loãng, hình thành sản phẩm có công thức phân tử $C_4H_{10}O_4$:

- Cấu hình của nguyên tử carbon bất đối xứng (*S*) trong nguyên liệu ban đầu không thay đổi trong quá trình phản ứng. Hai nhóm –OH sẽ gắn vào cùng một phía so với mặt phẳng liên kết đôi. Phản ứng sẽ hình thành một đồng phân *meso*, và một đồng phân có hoạt tính quang học.



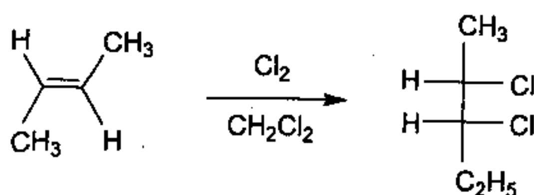
d) (*R*)-2-ethyl-3-methyl-1-pentene và H_2 với xúc tác platinum, hình thành sản phẩm có công thức phân tử C_8H_{18}:

- Cấu hình của nguyên tử carbon bất đối xứng (*R*) ban đầu không thay đổi, phản ứng hình thành một nguyên tử carbon bất đối xứng thứ hai với xác suất của cấu hình (*S*) và (*R*) là như nhau. Phản ứng sẽ hình thành một đồng phân *meso*, và một đồng phân có hoạt tính quang học.

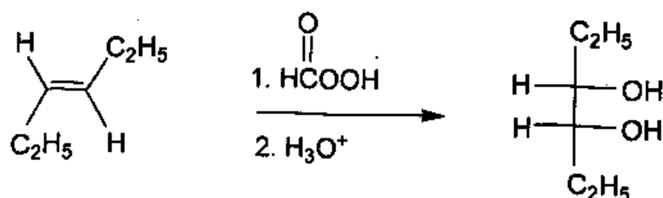


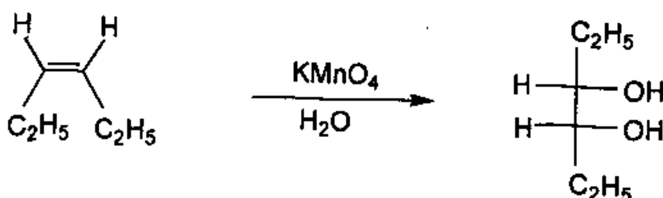
3.12. Xác định đồng phân hình học của các alkene được sử dụng để điều chế ra các hợp chất sau đây, cùng với các điều kiện thực hiện phản ứng thích hợp:

a)

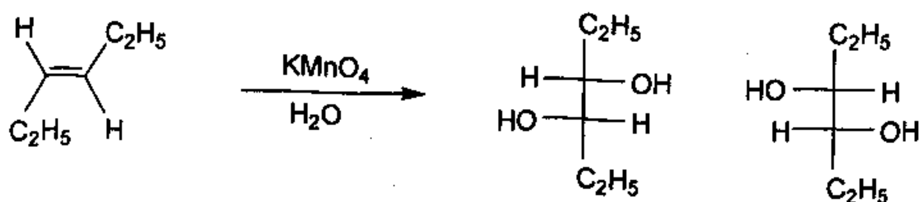

H
CH3
CH3
H
Cl2
CH2Cl2
CH3
H
Cl
H
Cl
C2H5

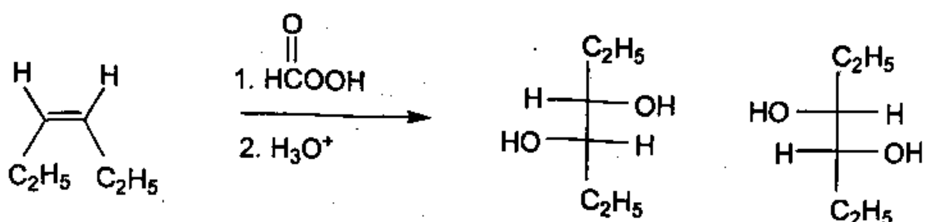
b)


H
C2H5
C2H5
H
O
1. HCOOH
2. H3O+
C2H5
H
OH
H
OH
C2H5

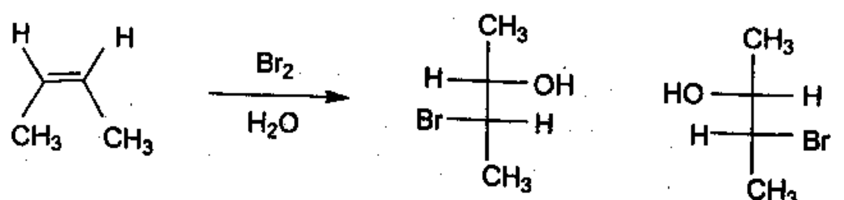

H
H
C2H5
C2H5
KMnO4
H2O
C2H5
H
OH
H
OH
C2H5

c)

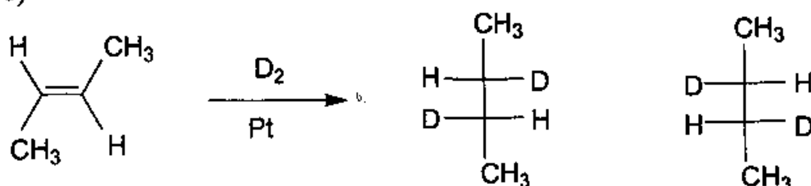

H
C2H5
C2H5
H
KMnO4
H2O
C2H5
H
OH
HO
H
C2H5
C2H5
HO
H
H
OH
C2H5


H
H
C2H5
C2H5
O
1. HCOOH
2. H3O+
C2H5
H
OH
HO
H
C2H5
C2H5
HO
H
H
OH
C2H5

d)


H
H
CH3
CH3
Br2
H2O
CH3
H
OH
Br
H
CH3
CH3
HO
H
H
Br
CH3

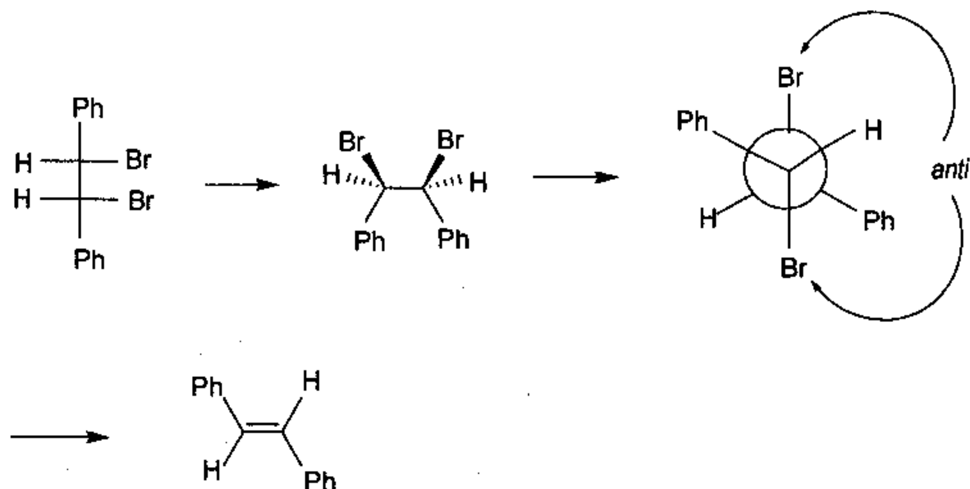
e)



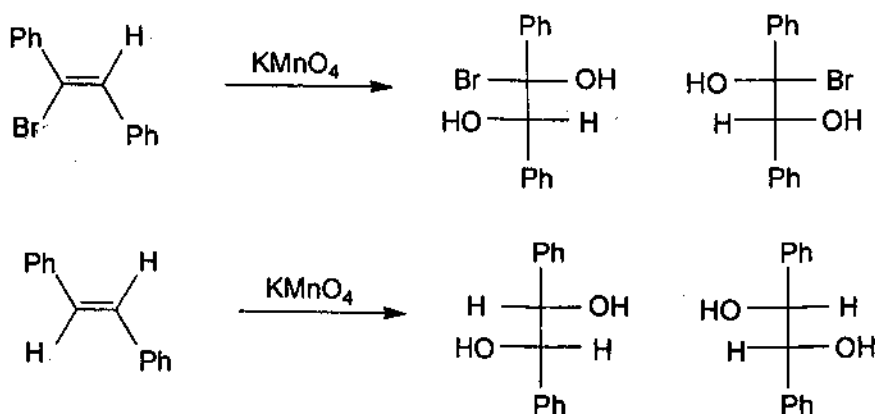
3.13. Khi tham gia phản ứng tách loại với pyridine ở nhiệt độ thích hợp, hỗn hợp racemic của 1,2-dibromo-1,2-diphenylethane cho sản phẩm là *trans*-1-bromo-1,2-diphenylethene. Ngược lại, đồng phân *meso*-1,2-dibromo-1,2-diphenylethane cho sản phẩm là *trans*-1,2-diphenylethene. Giải thích hiện tượng này:

- Để dễ xác định chính xác cấu hình của sản phẩm, có thể đưa công thức của hỗn hợp *racemic* của 1,2-dibromo-1,2-diphenylethane về dạng công thức chiếu Newman. Trong đó, hai nhóm thế có kích thước lớn là hai nhóm phenyl phải ở vị trí càng xa nhau càng tốt. Để phản ứng tách loại theo cơ chế E2 có thể xảy ra, hai nhóm thế đi ra phải ở vị trí anti với nhau. Kết hợp hai điều kiện này, có thể thấy phản ứng tách loại xảy ra như được trình bày dưới đây, hình thành sản phẩm chủ yếu là là *trans*-1-bromo-1,2-diphenylethene:

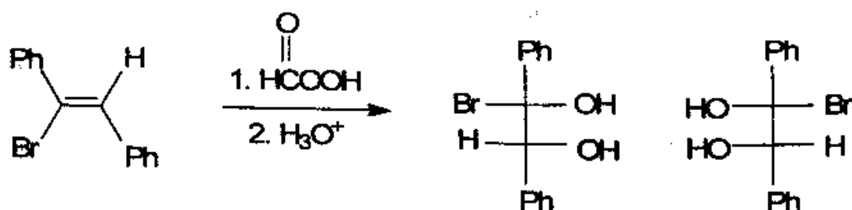
- Cũng giải thích tương tự như trên, trong đó yếu tố kích thước của hai gốc phenyl có ý nghĩa quyết định, phản ứng tách loại của đồng phân *meso*-1,2-dibromo-1,2-diphenylethane cho sản phẩm chủ yếu là *trans*-1,2-diphenylethene:

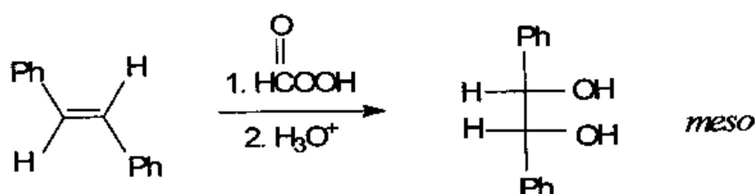


- Xử lý các sản phẩm với với dung dịch $KMnO_4$ loãng ở nhiệt độ thấp, sẽ hình thành các sản phẩm như sau:

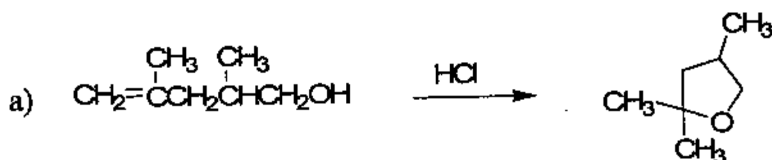


- Xử lý các sản phẩm với với HCOOOH sau đó là thủy phân trong môi trường acid, sẽ hình thành các sản phẩm như sau:

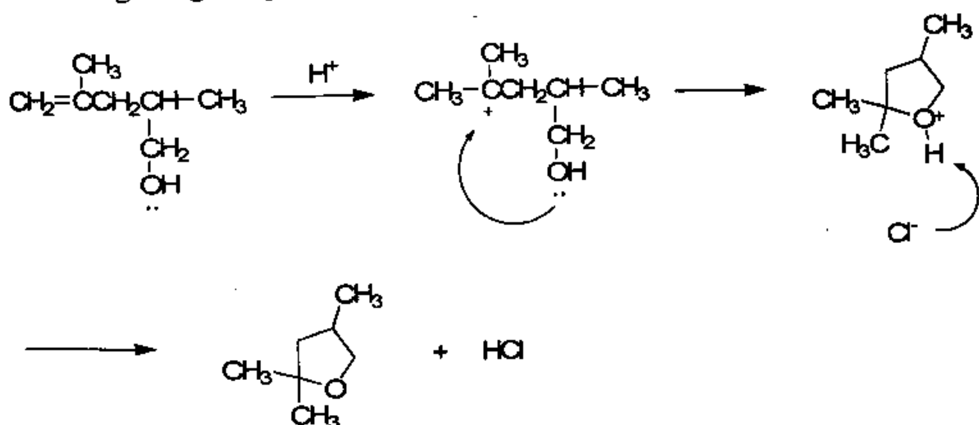


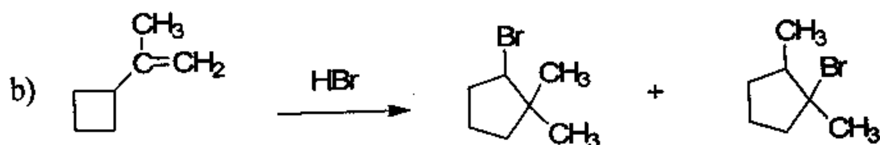


3.14. Giải thích cơ chế hình thành các sản phẩm của các phản ứng sau đây:



- Phản ứng đi qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian, tiếp theo là sự tấn công của nguyên tử oxygen chứa đôi điện tử tự do vào trung tâm tích điện dương của cation, hình thành sản phẩm cộng hợp đóng vòng nội phân tử:



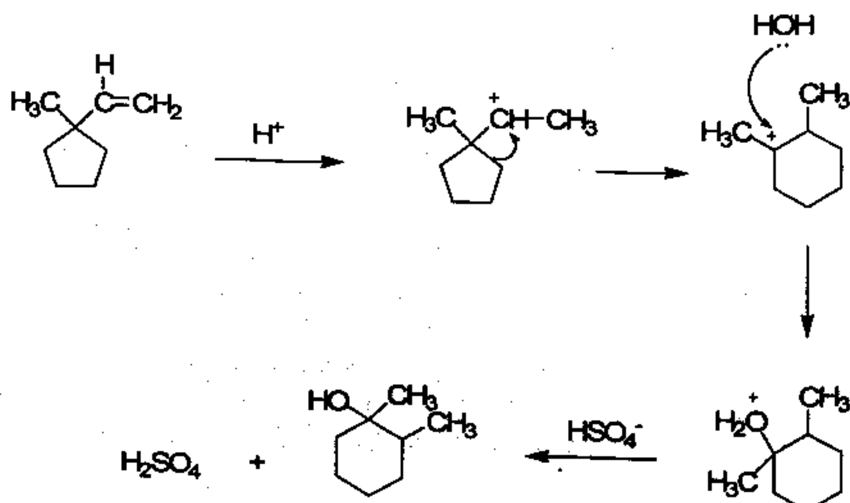


- Phản ứng đi qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian chứa vòng bốn cạnh, sẽ chuyển vị thành carbocation bậc hai chứa vòng năm cạnh nhằm giải phóng sức căng của vòng bốn cạnh. Cation bậc hai chứa vòng năm cạnh này lại có khả năng chuyển vị thành cation bậc ba bền hơn. Từ đó, phản ứng hình thành hai sản phẩm tương ứng với hai cation trung gian nói trên:

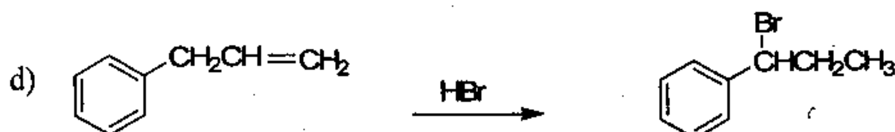
Br
CH$_3$
CH$_3$
Br$^-$
CH$_3$
C=CH$_2$
H$^+$
CH$_3$
C–CH$_3$
+
+
CH$_3$
CH$_3$
CH$_3$
Br
Br$^-$
CH$_3$
CH$_3$
+
CH$_3$

c) H$_3$C, H, C=CH$_2$ $\xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O}$ HO, CH$_3$, CH$_3$

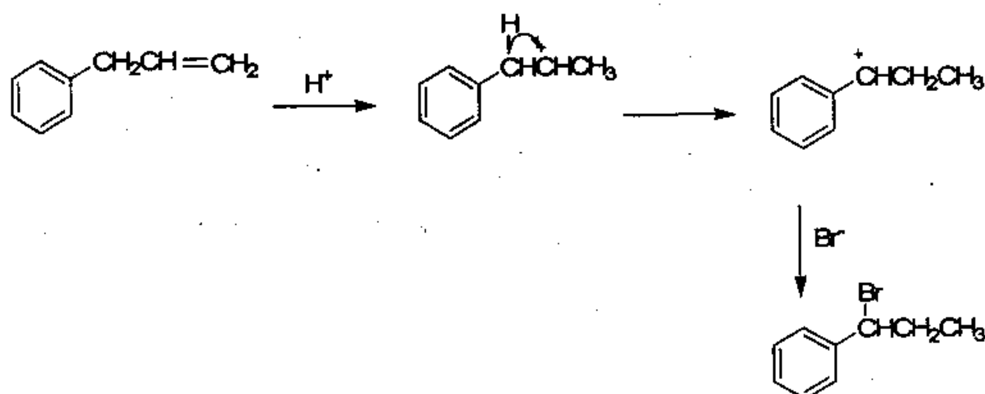
- Phản ứng đi qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian bậc hai chứa vòng năm cạnh, sẽ chuyển vị thành cation bậc ba chứa vòng sáu cạnh bền hơn:



d)

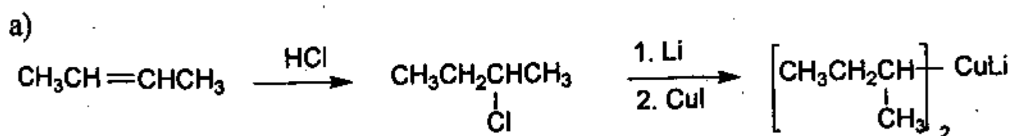


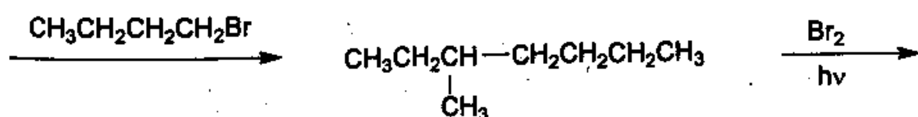
- Phản ứng đi qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian bậc hai, có khả năng chuyển vị thành cation họ benzyl bền hơn:

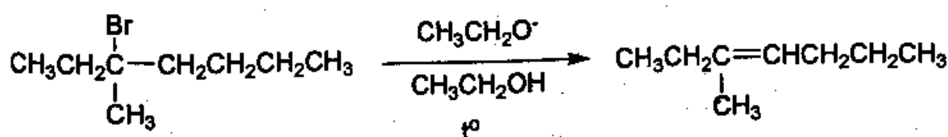


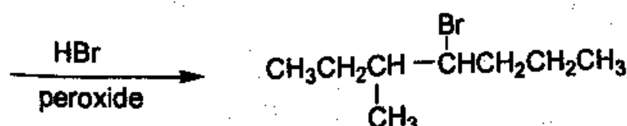
3.15. Hoàn thành các chuỗi phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể hình thành trong các phản ứng:

a)

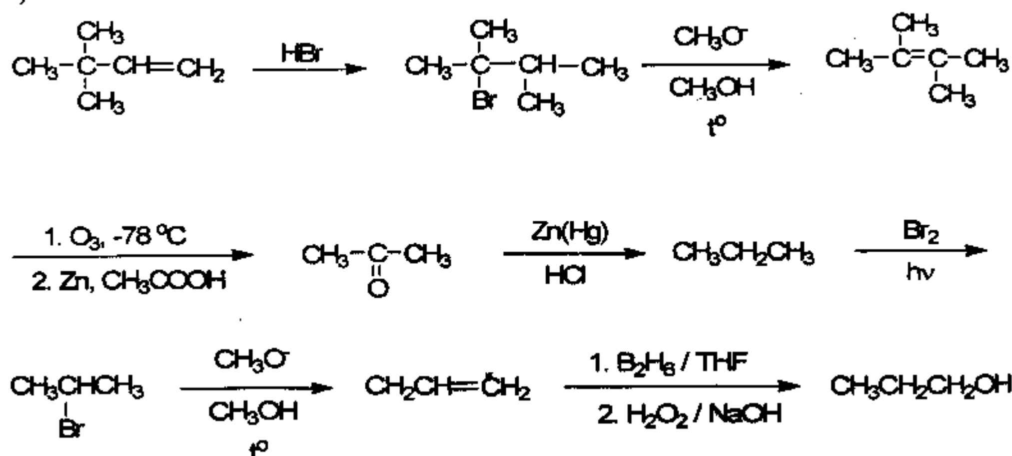




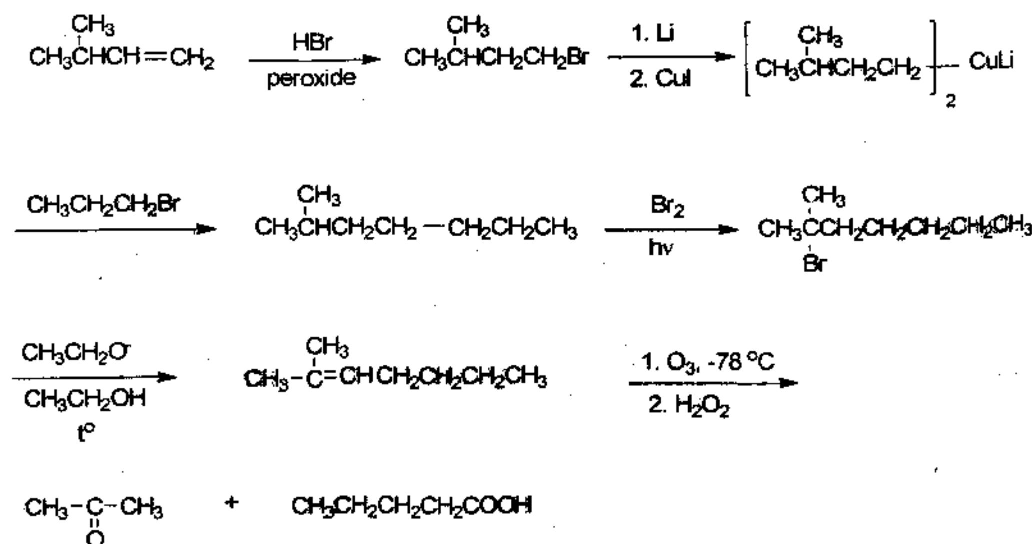




b)


HBr
CH3O-
CH3OH
t°
1. O3, -78 °C
2. Zn, CH3COOH
Zn(Hg)
HCl
Br2
hv
1. B2H6 / THF
2. H2O2 / NaOH
CH3CH2CH2OH

c)


HBr
peroxide
1. Li
2. CuI
CuLi
CH3CH2CH2Br
Br2
hv
CH3CH2O-
CH3CH2OH
t°
1. O3, -78 °C
2. H2O2
CH3CH2CH2CH2COOH

d)

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH=CH_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{CH_3}{CH}-CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3\underset{CH_3}{CH}-\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}CH_3$$

$$\xrightarrow[\substack{CH_3CH_2\overset{CH_2CH_3}{\underset{CH_2CH_3}{C}}OH \\ t^o}]{CH_3CH_2\overset{CH_2CH_3}{\underset{CH_2CH_3}{C}}O^-} CH_3\underset{CH_3}{CH}-\overset{CH_3}{C}=CH_2 \xrightarrow[2.\ Zn/CH_3COOH]{1.\ O_3,\ -78\,^oC} CH_3\underset{CH_3}{CH}-\overset{CH_3}{C}=O + HCHO$$

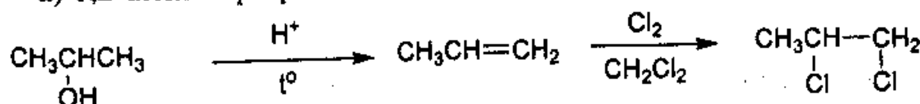
$$\xrightarrow[HCl]{Zn(Hg)} CH_3\underset{CH_3}{CH}-CH_2CH_3 + CH_4 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} CH_3\underset{CH_3}{\overset{Br}{C}}-CH_2CH_3 + CH_3Br$$

$$\xrightarrow[\substack{CH_3OH \\ t^o}]{CH_3O^-} CH_3\underset{CH_3}{C}=CHCH_3 + CH_3OCH_3$$

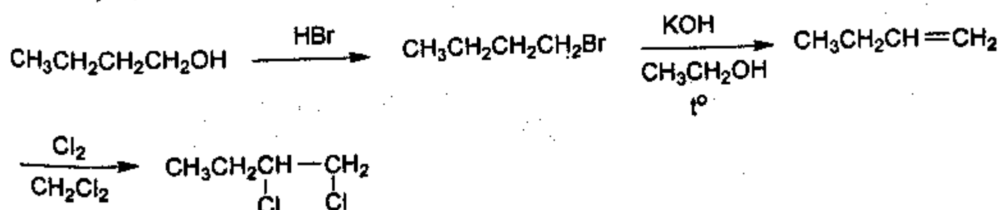
3.16. Đề xuất quy trình điều chế các chất sau đây từ các hợp chất alcohol có bốn nguyên tử carbon hay ít hơn và các chất vô cơ tự chọn:

- Có thể sử dụng nhiều phương pháp điều chế khác nhau tùy thuộc vào các hóa chất có sẵn trong phòng thí nghiệm. Ở đây chỉ giới thiệu một trong những phương pháp thường được sử dụng.

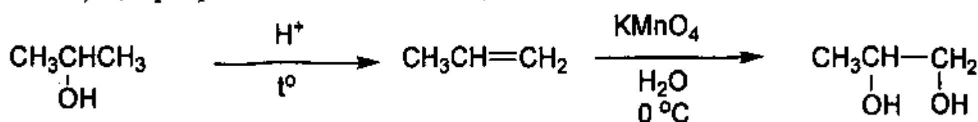
a) 1,2-dichloropropane



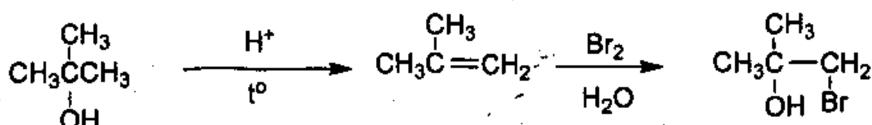
b) 1,2-dichlorobutane



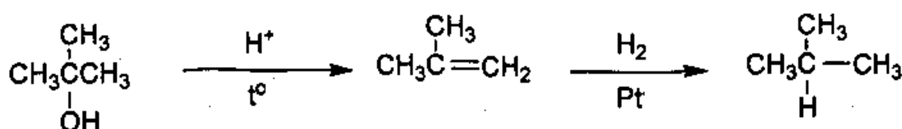
c) 1,2-propanediol



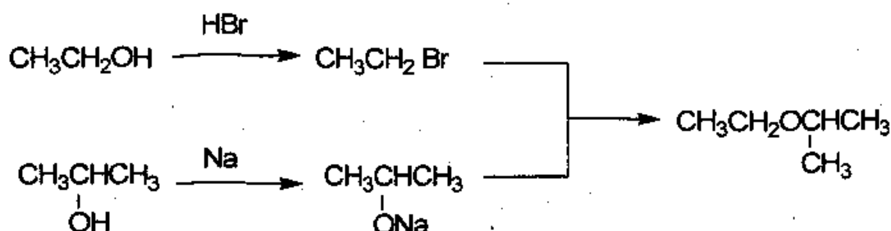
d) 1-bromo-2-methyl-2-propanol



e) isobutane

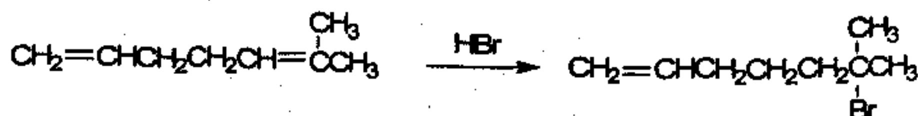


f) ethyl isopropyl ether

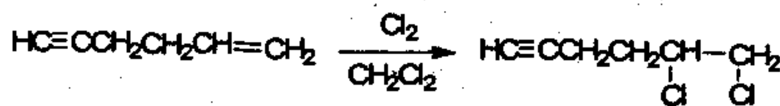


3.17. Hoàn thành các phản ứng sau đây trong đó tác chất được sử dụng theo tỷ lệ 1:1, chưa quan tâm đến các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

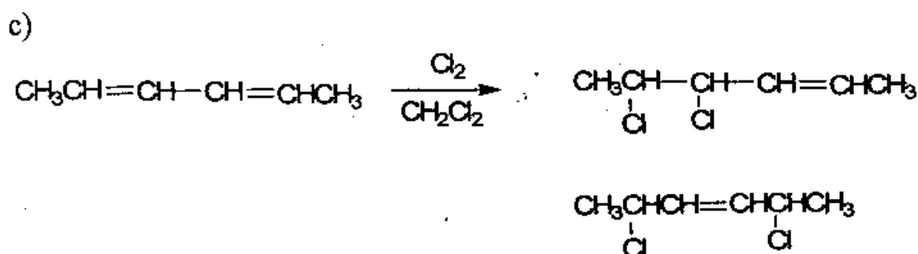
a)



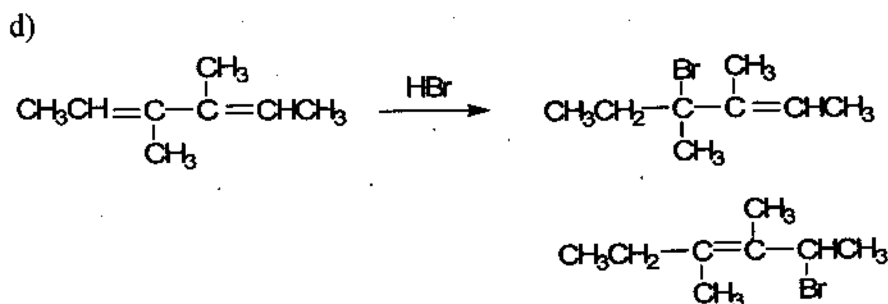
b)



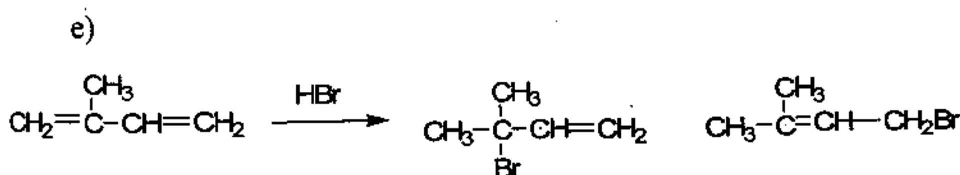
c)


$CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CHCH_3 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{Cl_2}$ $CH_3CH(Cl){-}CH(Cl){-}CH{=}CHCH_3$
$CH_3CH(Cl)CH{=}CHCH(Cl)CH_3$

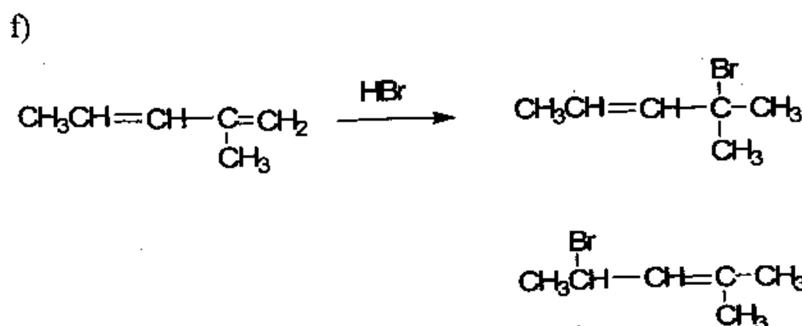
d)


$CH_3CH{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CHCH_3 \xrightarrow{HBr}$ $CH_3CH_2{-}C(Br)(CH_3){-}C(CH_3){=}CHCH_3$
$CH_3CH_2{-}C(CH_3){=}C(CH_3){-}CH(Br)CH_3$

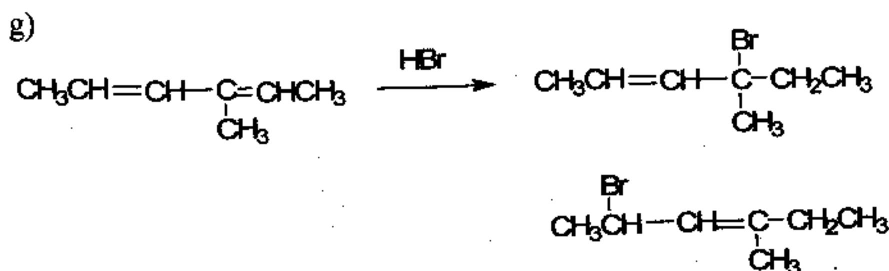
e)


$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr}$ $CH_3{-}C(CH_3)(Br){-}CH{=}CH_2$ $CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2Br$

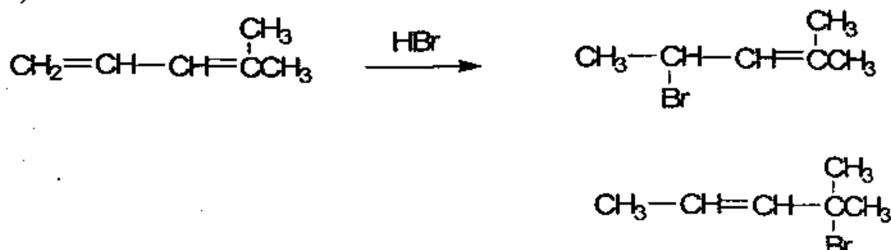
f)


$CH_3CH{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2 \xrightarrow{HBr}$ $CH_3CH{=}CH{-}C(Br)(CH_3){-}CH_3$
$CH_3CH(Br){-}CH{=}C(CH_3){-}CH_3$

g)

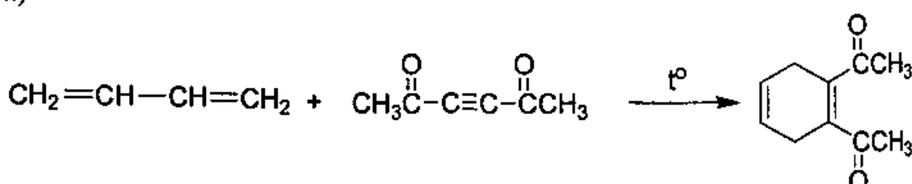

$CH_3CH{=}CH{-}C(CH_3){=}CHCH_3 \xrightarrow{HBr}$ $CH_3CH{=}CH{-}C(Br)(CH_3){-}CH_2CH_3$
$CH_3CH(Br){-}CH{=}C(CH_3){-}CH_2CH_3$

h)

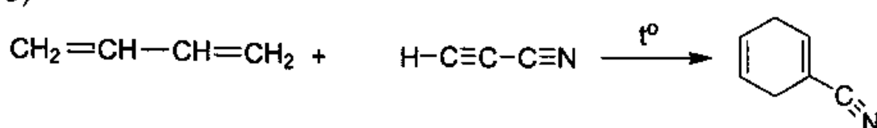


3.18. Hoàn thành các phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder sau đây, chưa quan tâm đến các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

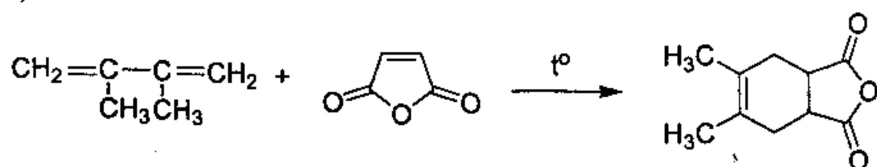
a)



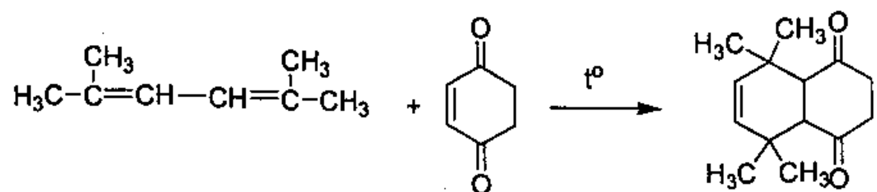
b)



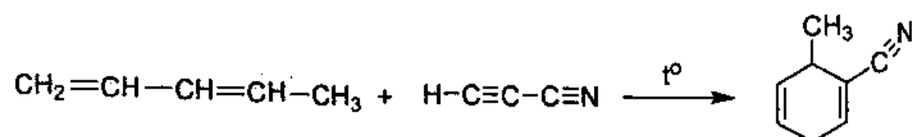
c)



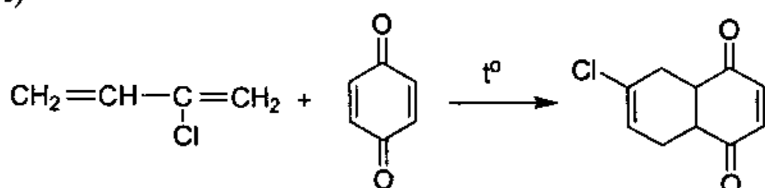
d)



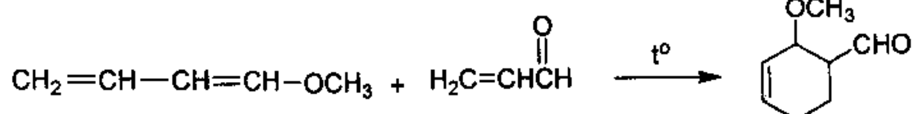
e)



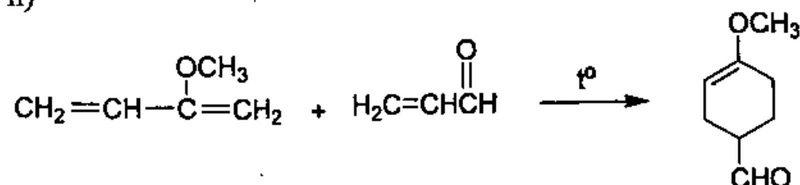
f)



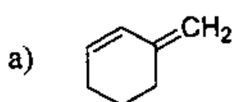
g)

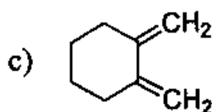


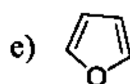
h)



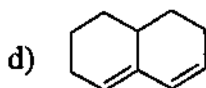
3.19. Trong các hợp chất diene liên hợp sau đây, hợp chất diene nào có khả năng tham gia phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder với một tác nhân ái diene nào đó, hợp chất diene nào không có khả năng tham gia phản ứng:

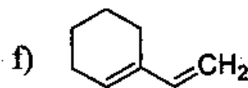
a) 

c) 

e) 

b) 

d) 

f) 

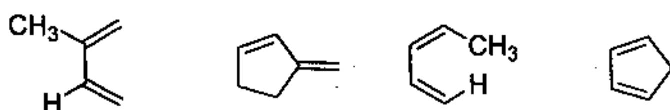
- Để phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder có thể xảy ra hiệu quả, tác nhân diene liên hợp phải có cấu dạng *s-cis*, do nguyên tử carbon C1 và C4 trong cấu dạng *s-trans* quá xa nhau để có thể tham gia phản ứng đóng vòng với tác nhân ái diene. Các tác nhân diene có cấu dạng *s-trans* nhưng có khả năng chuyển hóa thành cấu dạng *s-cis* cũng có khả năng tham gia phản ứng.

- Tác nhân c) và e) tham gia phản ứng dễ dàng nhất, do có cấu hình được khóa ở cấu dạng *s-cis*.

- Tác nhân b) và f) mặc dù ở cấu dạng *s-trans*, nhưng vẫn có thể chuyển hóa thành cấu dạng *s-cis*, nên vẫn có khả năng tham gia phản ứng.

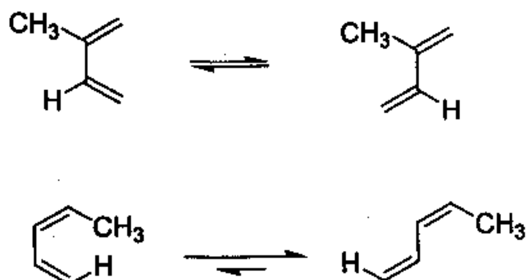
- Tác nhân a) và d) không tham gia phản ứng, do cả hai đều bị khóa ở cấu dạng *s-trans* và không có khả năng chuyển hóa thành cấu dạng *s-cis*.

3.20. So sánh khả năng tham gia phản ứng cộng hợp đóng vòng của các tác nhân diene liên hợp sau đây với một tác nhân ái diene nào đó:

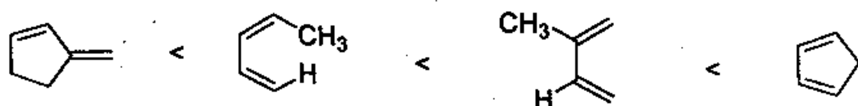


- Tương tự như câu 3.19, để phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder có thể xảy ra hiệu quá, tác nhân diene liên hợp phải có cấu dạng *s-cis*, do nguyên tử carbon C1 và C4 trong cấu dạng *s-trans* quá xa nhau để có thể tham gia phản ứng đóng vòng với tác nhân ái diene. Các tác nhân diene có cấu dạng *s-trans* nhưng có khả năng chuyển hóa thành cấu dạng *s-cis* cũng có khả năng tham gia phản ứng.

- Trong bốn chất, 2-methyl-1,3-butadiene và 1,3-pentadiene có thể tồn tại ở cả hai dạng *s-cis* và *s-trans*, nên có hoạt tính trung bình. Trong đó, 1,3-pentadiene có hoạt tính kém hơn 2-methyl-1,3-butadiene do tương tác không gian giữa nhóm $-CH_3$ và nguyên tử hydrogen gần nhau ở cấu dạng *s-cis*, sẽ có xu hướng chuyển sang cấu dạng *s-trans* nhiều hơn:

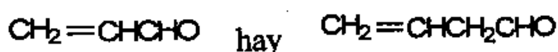


- Do đó, trật tự tăng dần khả năng tham gia phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder của các tác nhân diene liên hợp được sắp xếp theo trật tự sau đây:

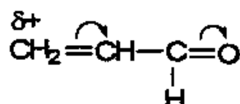


3.21. Khi thực hiện phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder:

a) Tác nhân ái diene nào tham gia phản ứng dễ dàng hơn:



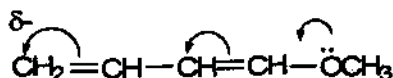
- Tác nhân ái diene chứa nhóm thế hút điện tử càng mạnh, phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder xảy ra càng dễ dàng hơn do mật độ điện tích dương trên nguyên tử carbon C2 trong liên kết đôi C=C tăng lên. Do đó tác nhân ái diene tham gia phản ứng dễ hơn là $CH_2=CHCHO$ nhờ hiệu ứng hút điện tử -C và -I của nhóm –CHO.



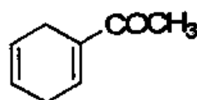
b) Tác nhân diene nào tham gia phản ứng dễ dàng hơn:



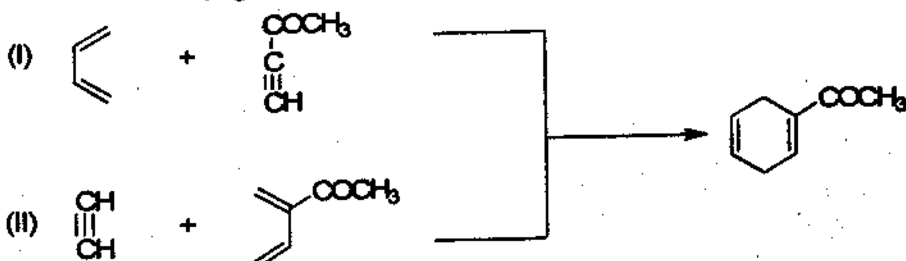
- Tác nhân diene chứa nhóm thế đẩy điện tử càng mạnh, phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder xảy ra càng dễ dàng hơn do mật độ điện tích âm trên nguyên tử carbon C4 của liên kết đôi C=C tăng lên. Do đó tác nhân diene tham gia phản ứng dễ dàng hơn là $CH_2=CHCH=CHOCH_3$ nhờ có hiệu ứng đẩy điện tử +C của nhóm –OCH_3 liên kết với hệ liên hợp.



c) Có thể sử dụng hai cặp tác nhân diene / ái diene để điều chế ra hợp chất sau đây, cặp tác nhân nào tham gia phản ứng dễ dàng hơn:



- Có thể sử dụng hai cặp tác nhân diene / ái diene như sau:



Trong đó cặp thứ nhất tham gia phản ứng dễ dàng hơn do tác nhân ái diene chứa nhóm thế hút điện tử mạnh hơn, nhờ tác dụng của hiệu ứng –C và –I từ nhóm $-COCH_3$. Ngược lại, tác nhân ái diene của cặp thứ hai không chứa nhóm thế hút điện tử, và tác nhân diene lại chứa nhóm thế hút điện tử, làm cho phản ứng xảy ra khó khăn hơn.

3.22. Xác định cấu trúc của các tác nhân diene và ái diene được sử dụng trong phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder để hình thành các chất sau đây:

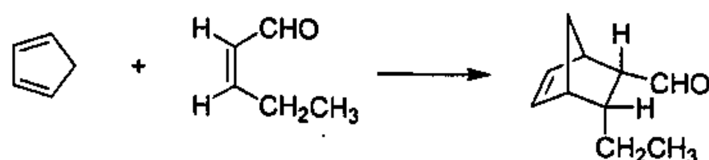
a)



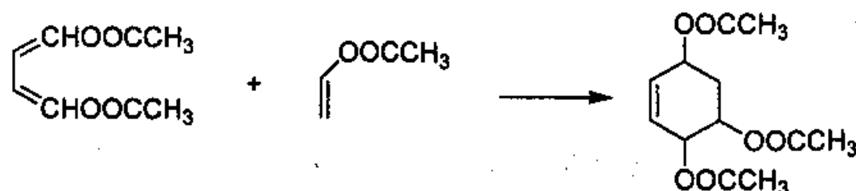
b)



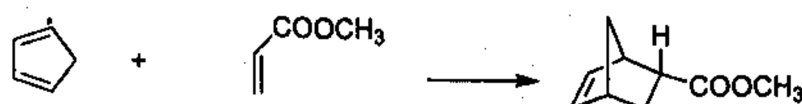
c)



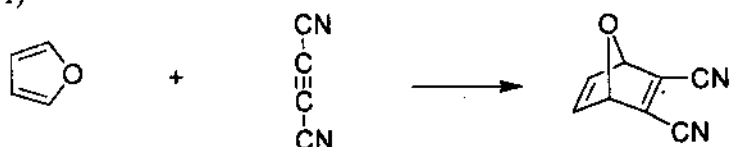
d)



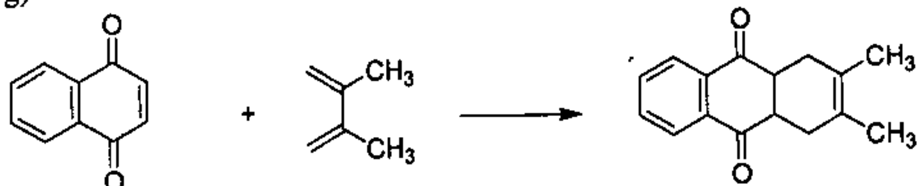
e)



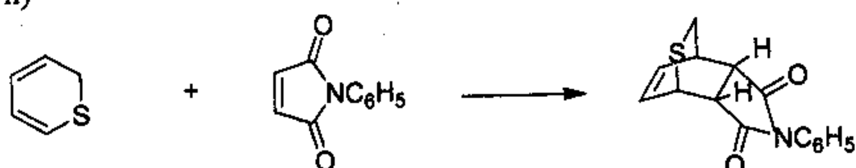
f)


+
CN
C
C
CN
CN
CN

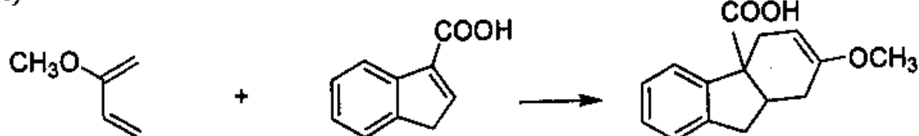
g)


O
O
+
CH3
CH3
O
O
CH3
CH3

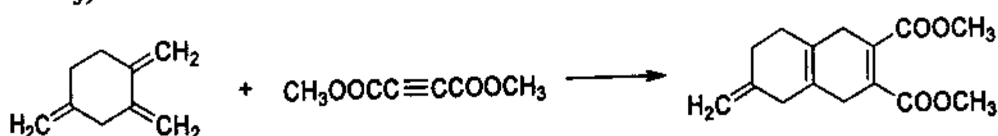
h)


S
+
O
NC6H5
O
S
H
H
O
O
NC6H5

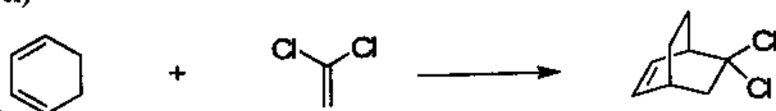
i)


CH3O
+
COOH
COOH
OCH3

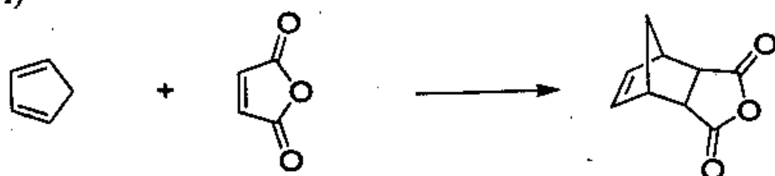
j)


CH2
H2C
CH2
+ CH3OOCC≡CCOOCH3
COOCH3
COOCH3
H2C

k)

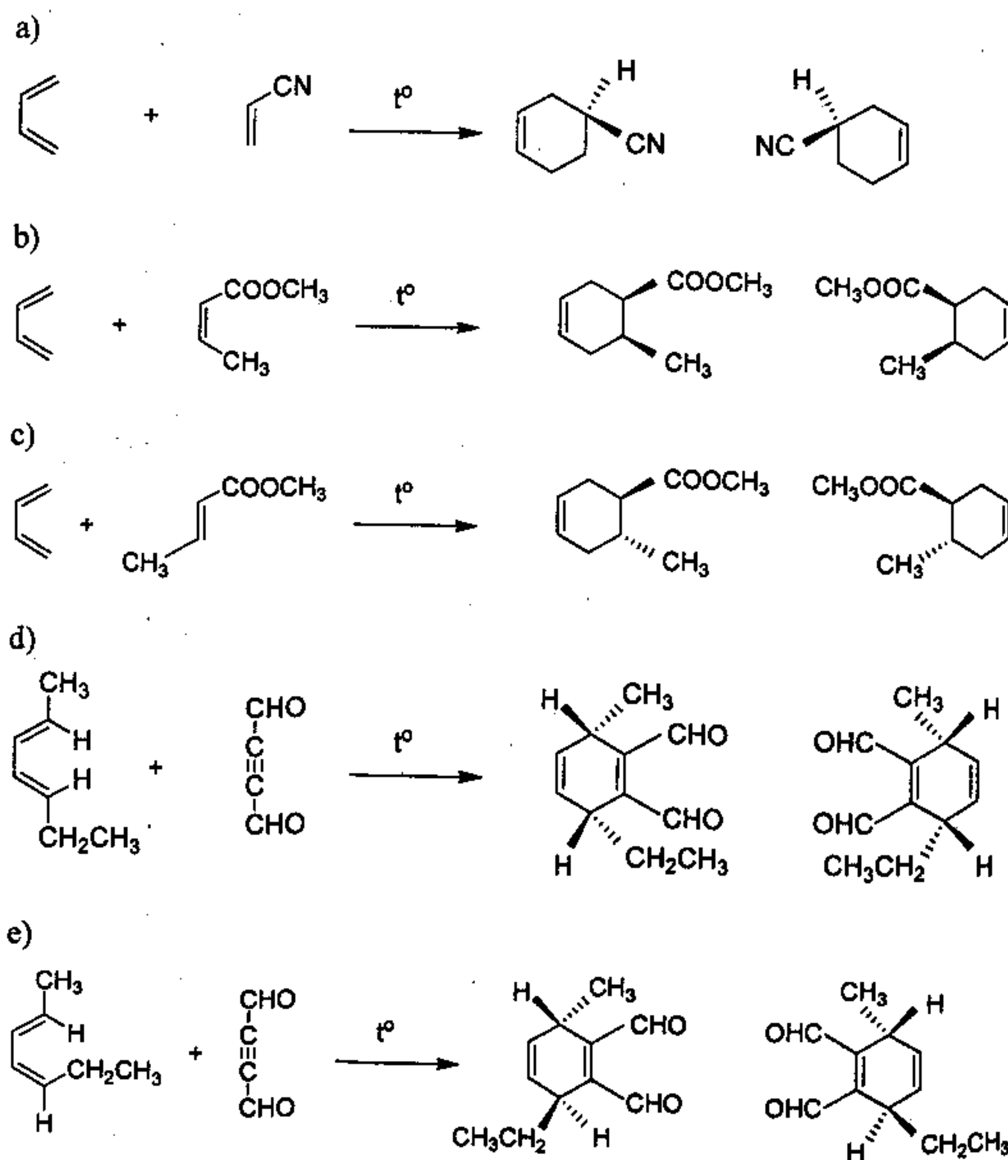

+
Cl Cl
Cl
Cl

l)

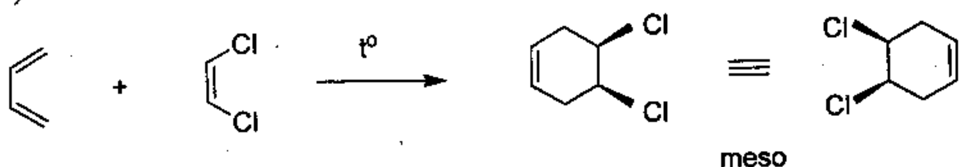

+
O
O
O
O
O
O

3.23. Hoàn thành các phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder sau đây, xác định tất cả các đồng phân lập thể có thể hình thành trong phản ứng:

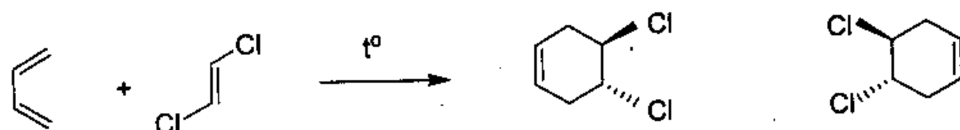
- Các phản ứng hình thành một hay hai nguyên tử carbon bất đối xứng sẽ cho sản phẩm là hỗn hợp *racemic*. Riêng trường hợp hai nguyên tử carbon bất đối xứng chứa các nhóm thế tương đương thì ngoài việc hình thành hỗn hợp *racemic* sẽ có khả năng hình thành đồng phân *meso*.



f)



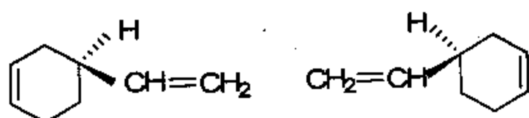
g)



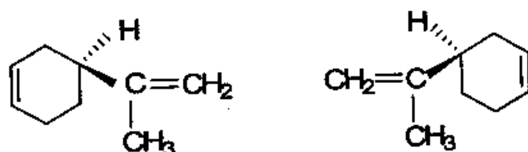
3.24. Khi thực hiện phản ứng cộng hợp đóng vòng Diels-Alder giữa 1,3-butadiene và 2-methyl-1,3-butadiene, một hỗn hợp gồm 18 sản phẩm được hình thành với các hàm lượng khác nhau. Xác định cấu trúc của tất cả 18 sản phẩm này:

- Có các trường hợp phản ứng xảy ra như sau, trong đó mỗi một trường hợp hình thành một nguyên tử carbon bất đối xứng, và do đó hình thành một đôi đối quang:

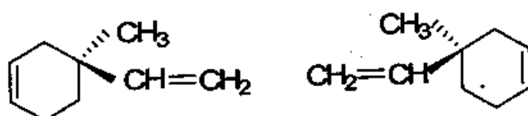
* 1,3-butadiene vừa là tác nhân diene vừa là tác nhân ái diene:



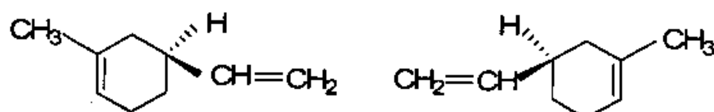
* 1,3-butadiene là tác nhân diene, liên kết C=C ở vị trí C3, C4 của 2-methyl-1,3-butadiene là tác nhân ái diene:



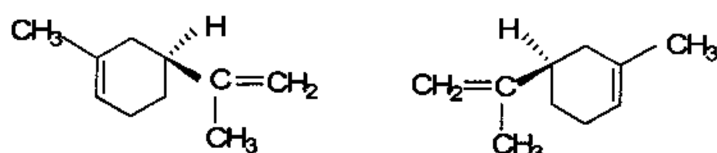
* 1,3-butadiene là tác nhân diene, liên kết C=C ở vị trí C1, C2 của 2-methyl-1,3-butadiene là tác nhân ái diene:



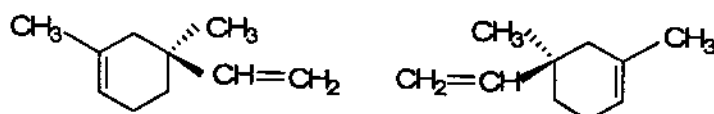
* 2-methyl-1,3-butadiene là tác nhân diene (nguyên tử carbon C1 ở trên công thức), 1,3-butadiene là tác nhân ái diene:



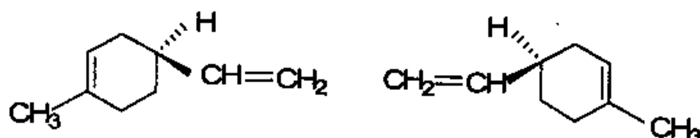
* 2-methyl-1,3-butadiene là tác nhân diene (nguyên tử carbon C1 ở trên công thức), liên kết C=C ở vị trí C3, C4 của 2-methyl-1,3-butadiene là tác nhân ái diene:



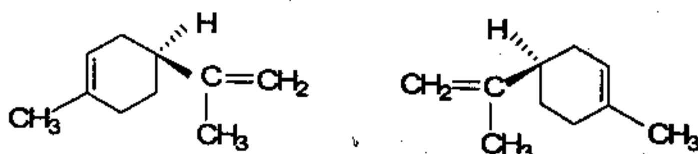
* 2-methyl-1,3-butadiene là tác nhân diene (nguyên tử carbon C1 ở trên công thức), liên kết C=C ở vị trí C1, C2 của 2-methyl-1,3-butadiene là tác nhân ái diene:



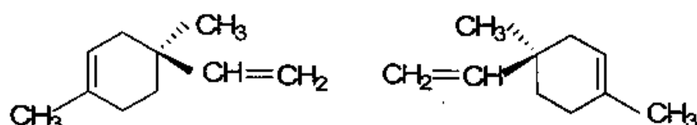
* 2-methyl-1,3-butadiene là tác nhân diene (nguyên tử carbon C4 ở trên công thức), 1,3-butadiene là tác nhân ái diene:



* 2-methyl-1,3-butadiene là tác nhân diene (nguyên tử carbon C4 ở trên công thức), liên kết C=C ở vị trí C3, C4 của 2-methyl-1,3-butadiene là tác nhân ái diene:

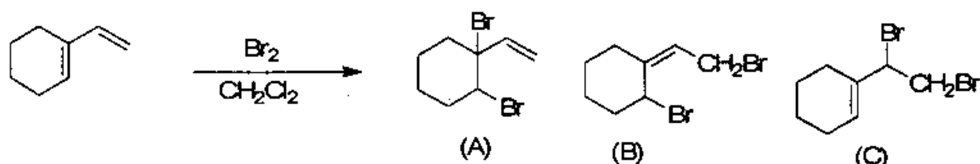


* 2-methyl-1,3-butadiene là tác nhân diene (nguyên tử carbon C4 ở trên công thức), liên kết C=C ở vị trí C1, C2 của 2-methyl-1,3-butadiene là tác nhân ái diene:

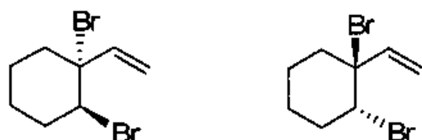


3.25. Khi thực hiện phản ứng cộng hợp vào các liên kết đôi C=C của hợp chất diene liên hợp sau đây với dung dịch Br_2 trong dung môi dichloromethane, phản ứng hình thành một hỗn hợp chứa 8 sản phẩm với các tỷ lệ khác nhau. Xác định cấu trúc của tất cả 8 sản phẩm này:

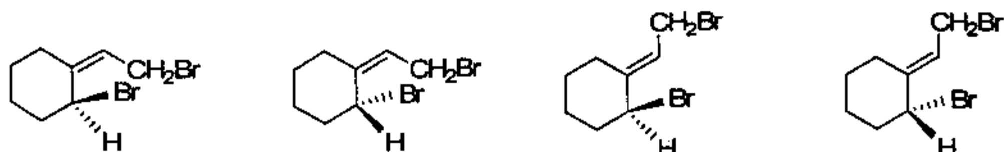
- Phản ứng cộng hợp xảy ra hình thành các sản phẩm như sau, chưa tính các đồng phân lập thể:



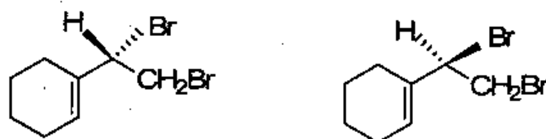
- Sản phẩm (A) mặc dù chứa hai nguyên tử carbon bất đối xứng, nhưng chỉ có hai đồng phân lập thể do phản ứng cộng hợp Br_2 vào liên kết đôi C=C xảy ra theo kiểu *trans*, hai nguyên tử Br cộng hợp vào hai phía khác nhau của liên kết đôi:



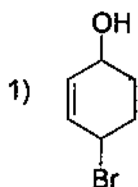
- Sản phẩm (B) chứa một nguyên tử carbon bất đối xứng, và có một liên kết đôi C=C chứa bốn nhóm thế khác nhau, có thể ở cấu hình *E* hay cấu hình *Z*. Do đó (B) có bốn đồng phân lập thể:

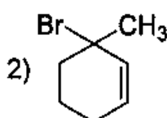


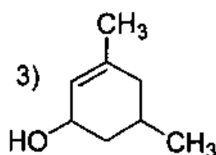
- Sản phẩm (C) chứa một nguyên tử carbon bất đối xứng, và liên kết đôi C=C không có đồng phân hình học. Do đó (C) chỉ có hai đồng phân lập thể:



3.26. Xét các chất sau đây:

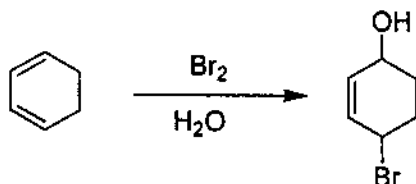
1) 

2) 

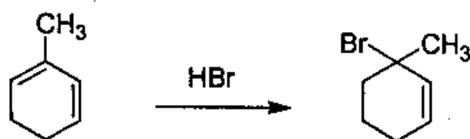
3) 

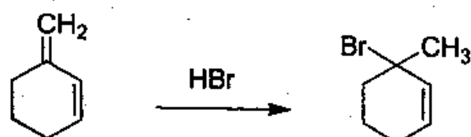
a) Có thể điều chế các chất nói trên bằng quy trình một giai đoạn từ các hydrocarbon tương ứng như thế nào:

- Điều chế chất thứ nhất:

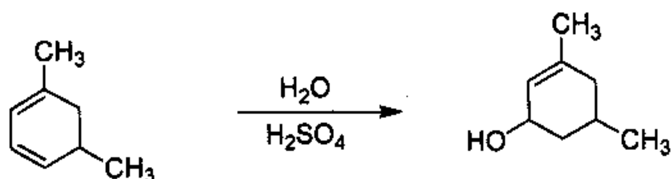


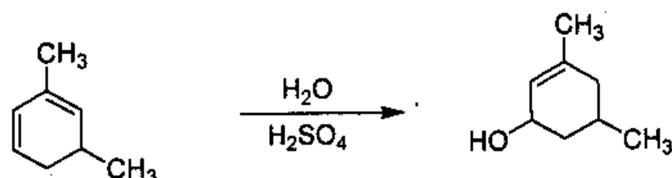
- Điều chế chất thứ hai:





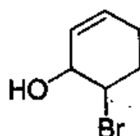
- Điều chế chất thứ ba:



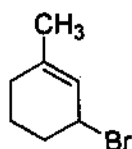


b) Trong các quy trình tổng hợp sử dụng ở câu a), các sản phẩm phụ nào có thể hình thành:

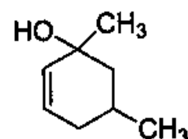
- Quy trình điều chế chất thứ nhất có thể hình thành thêm:



- Quy trình điều chế chất thứ hai có thể hình thành thêm:

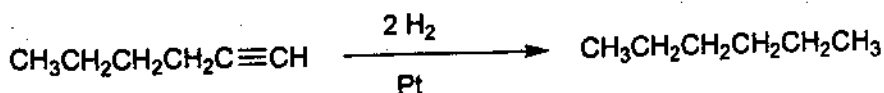


- Quy trình điều chế chất thứ ba có thể hình thành thêm:

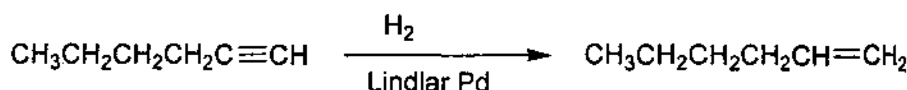


3.27. Hoàn thành các phản ứng giữa 1-hexyne với các tác nhân sau đây:

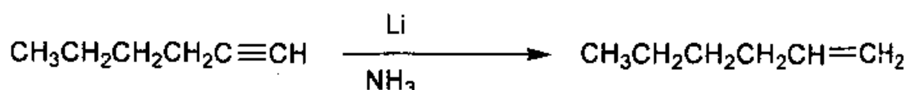
a) Hydrogen (2 :1 mol) với xúc tác platinum



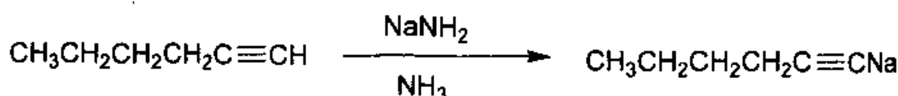
b) Hydrogen (1 : 1 mol), Lindlar palladium



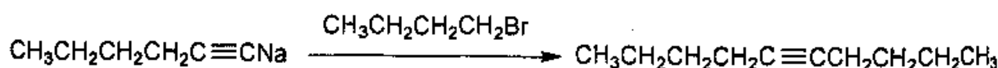
c) Lithium trong NH_3 lỏng



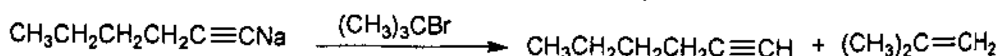
d) $NaNH_2$ trong NH_3 lỏng



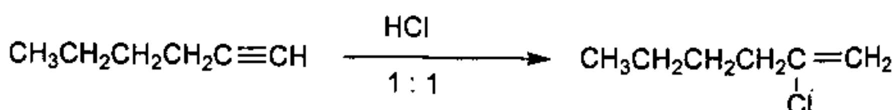
e) Sản phẩm câu d) được xử lý với 1-bromobutane



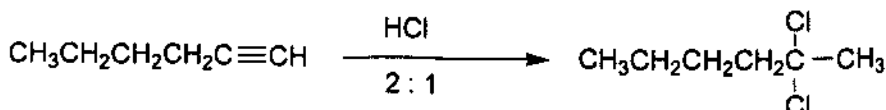
f) Sản phẩm câu d) được xử lý với *tert*-butyl bromide



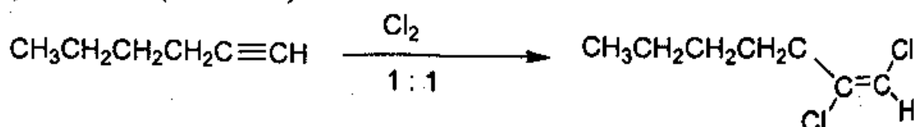
g) Hydrogen chloride (1 :1 mol)



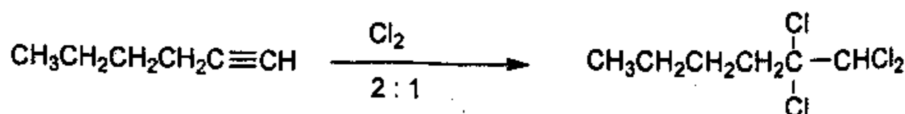
h) Hydrogen chloride (2 : 1 mol)



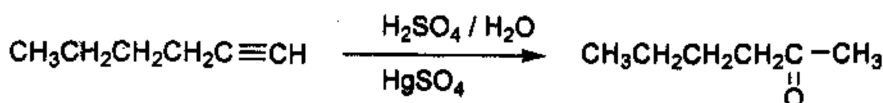
i) Chlorine (1: 1 mol)



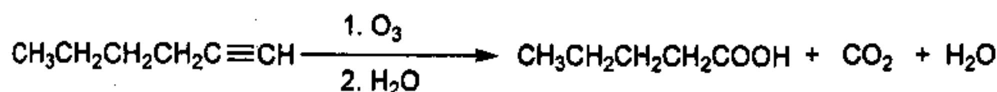
j) Chlorine (2: 1 mol)



k) Sulfuric acid trong nước, có mặt thủy ngân sulfate

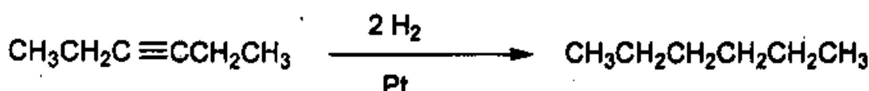


l) Ozone, sau đó thủy phân

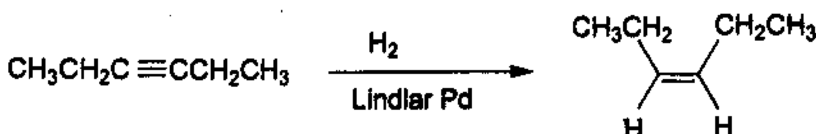


3.28. Hoàn thành các phản ứng tương tự như câu 3.27, trong đó 1-hexyne được thay thế bằng 3-hexyne:

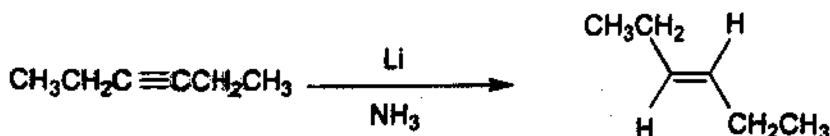
a) Hydrogen (2 :1 mol) với xúc tác platinum



b) Hydrogen (1 : 1 mol), Lindlar palladium



c) Lithium trong NH_3 lỏng



d) $NaNH_2$ trong NH_3 lỏng

- Phản ứng không xảy ra

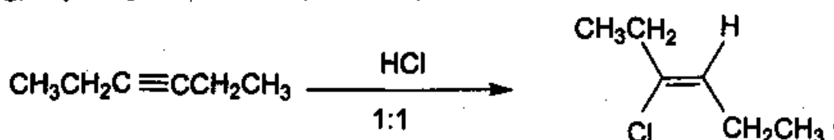
e) Sản phẩm câu d) được xử lý với 1-bromobutane

- Phản ứng không xảy ra

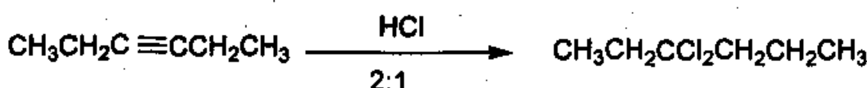
f) Sản phẩm câu d) được xử lý với *tert*-butyl bromide

- Phản ứng không xảy ra

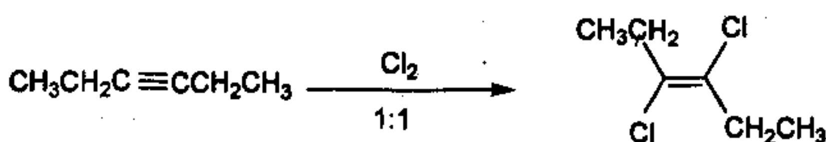
g) Hydrogen chloride (1 :1 mol)



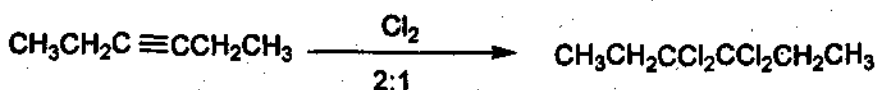
h) Hydrogen chloride (2 : 1 mol)



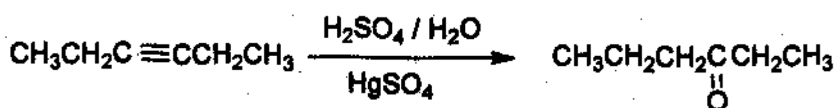
i) Chlorine (1: 1 mol)



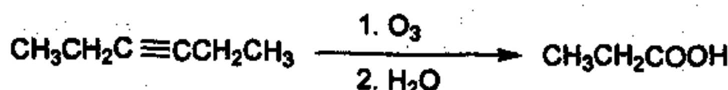
j) Chlorine (2: 1 mol)



k) Sulfuric acid trong nước, có mặt thủy ngân sulfate

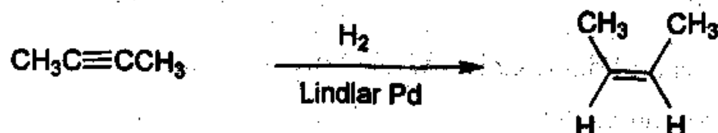


l) Ozone, sau đó thủy phân

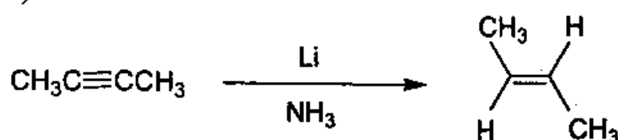


3.29. Trình bày tất cả các bước trong quy trình tổng hợp các chất sau đây từ 2-butyne và các hóa chất cần thiết khác:

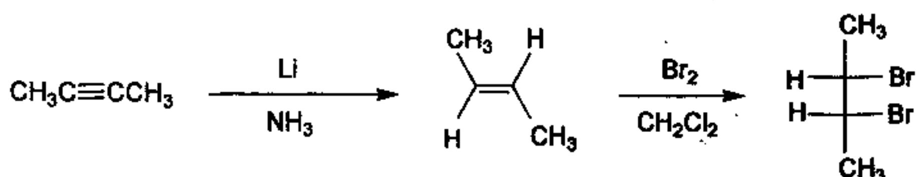
a) *cis*-2-butene



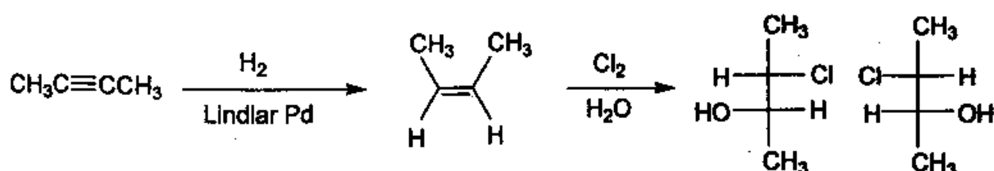
b) *trans*-2-butene



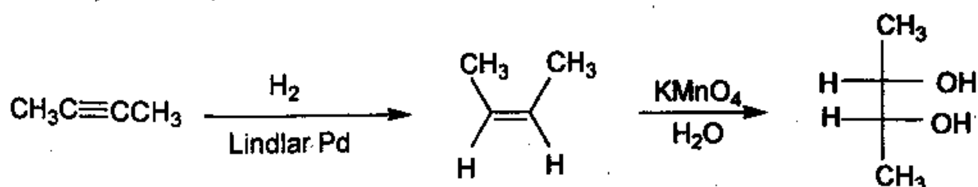
c) *meso*-2,3-dibromobutane



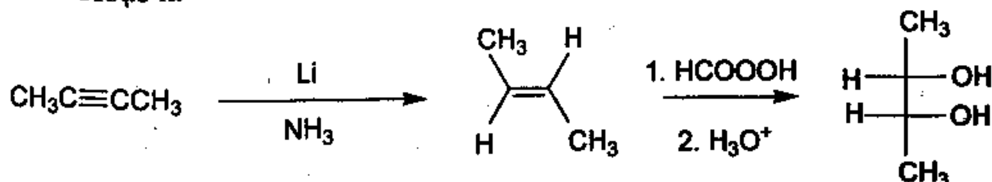
d) hỗn hợp *racemic* của (*2R,3R*)- và (*2S,3S*)-3-chloro-2-butanol



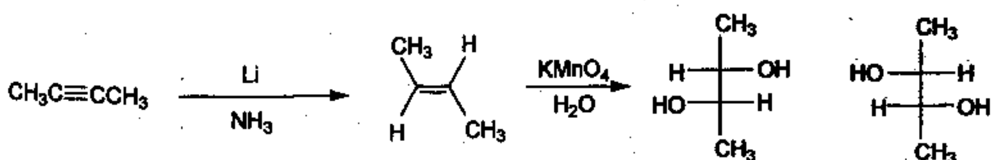
e) *meso*-2,3-butanediol



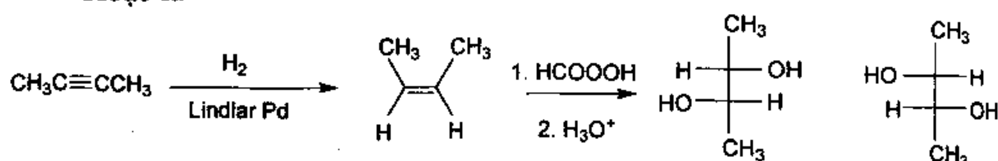
Hoặc là



f) hỗn hợp *racemic* của 2,3-butanediol

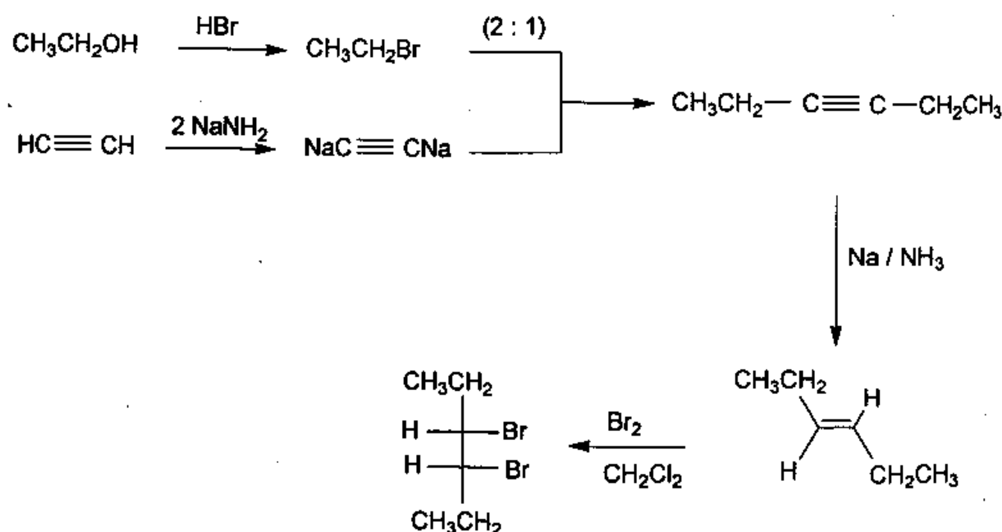


Hoặc là

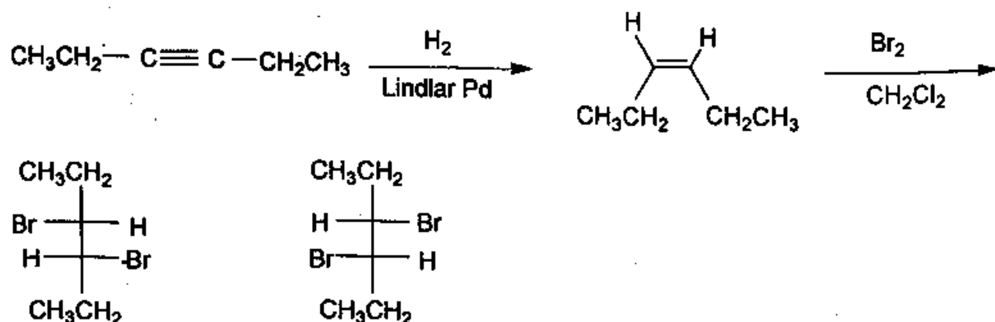


3.30. Trình bày tất cả các bước trong quy trình tổng hợp các chất sau đây từ acetylene và alcohol có bốn hay ít hơn bốn nguyên tử carbon, cùng với các chất vô cơ tự chọn:

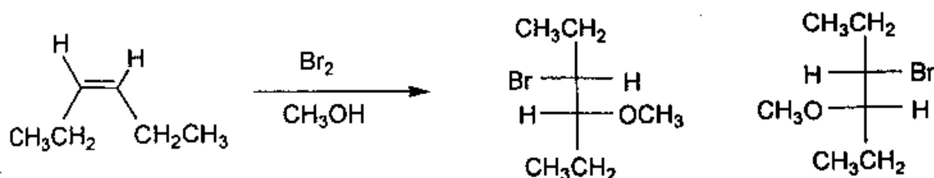
a) *meso*-3,4-dibromohexane



b) Hỗn hợp *racemic* của (*3R,4R*) và (*3S,4S*)-3,4-dibromohexane



c) Hỗn hợp *racemic* của (*3R,4R*) và (*3S,4S*)-3-bromo-4-methoxyhexane



d) Hỗn hợp *racemic* của (*2R,3R*) và (*2S,3S*)-2,3-heptanediol

$HC\equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} HC\equiv CNa$

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH_2CH_2Br$

$HC\equiv CNa + CH_3CH_2CH_2CH_2Br \rightarrow HC\equiv C-CH_2CH_2CH_2CH_3$

$HC\equiv C-CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{NaNH_2} NaC\equiv C-CH_2CH_2CH_2CH_3$

$CH_3OH \xrightarrow{HI} CH_3I$

$CH_3I + NaC\equiv C-CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3-C\equiv C-CH_2CH_2CH_2CH_3$

$CH_3-C\equiv C-CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{Li / NH_3}$ (H, *n*-Bu / Me, H) trans-alkene

$CH_3-C\equiv C-CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{H_2,\ Lindlar\ Pd}$ (H, H / Me, *n*-Bu) cis-alkene

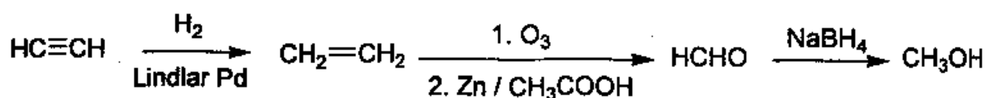
(H, *n*-Bu / Me, H) $\xrightarrow{KMnO_4,\ H_2O}$

(H, H / Me, *n*-Bu) $\xrightarrow{1.\ HCOOOH;\ 2.\ H_3O^+}$

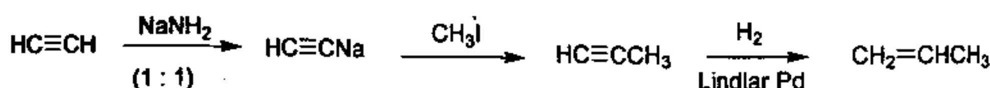
→ Me / HO—H / H—OH / *n*-Bu   và   Me / H—OH / HO—H / *n*-Bu

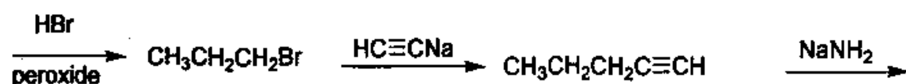
3.31. Chỉ được sử dụng acetylene và các chất vô cơ tự chọn, hãy đề xuất quy trình điều chế các chất sau đây:

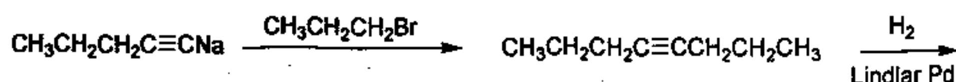
a) *cis*-4-octene

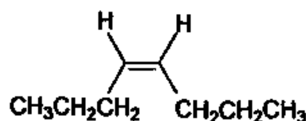




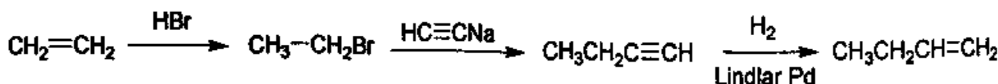






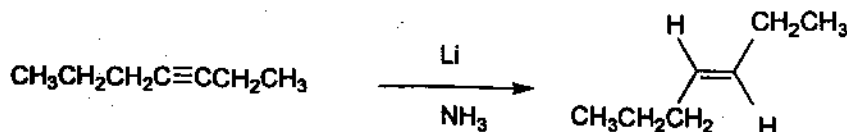


b) 1-butene

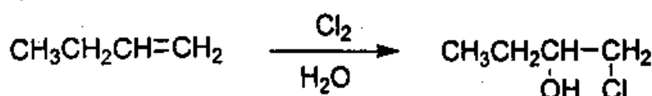


c) *trans*-3-heptene

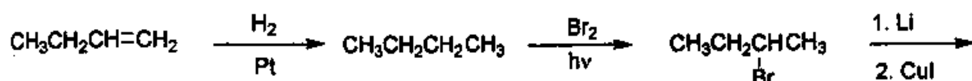


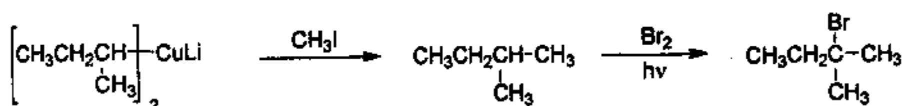


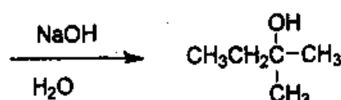
d) 1-chloro-2-butanol



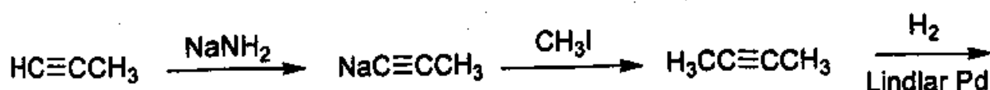
e) 2-methyl-2-butanol

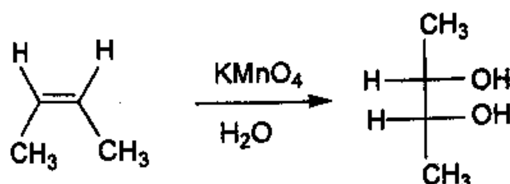




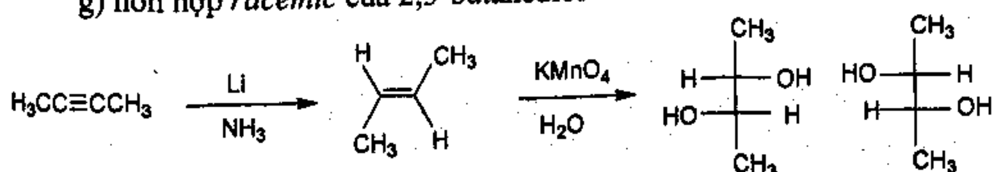


f) *meso*-2,3-butanediol

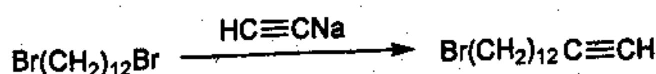




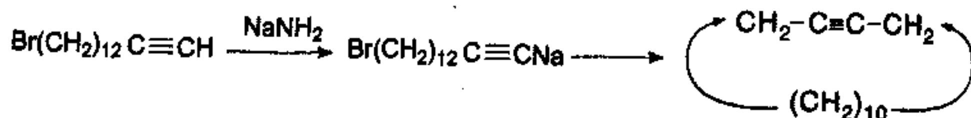
g) hỗn hợp *racemic* của 2,3-butanediol



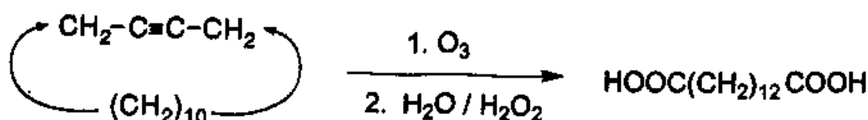
3.32. Hợp chất A có công thức phân tử là $C_{14}H_{25}Br$, thu được từ phản ứng giữa Na acetylide với 1,12-dibromododecane, A là 14-bromo-1-tetradecyne:



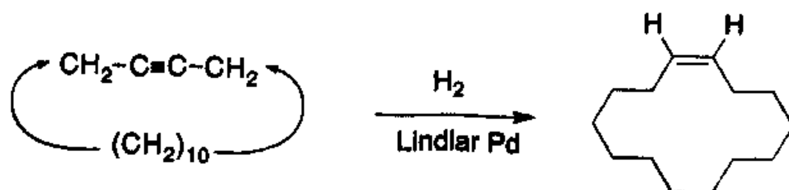
- Xử lý hợp chất A với $NaNH_2$, sẽ thu được hợp chất B có công thức phân tử là $C_{14}H_{24}$.

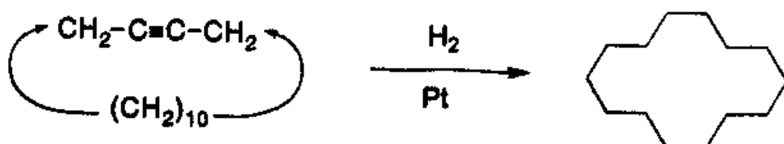


- Xử lý hợp chất B với ozone, có mặt chất oxy hóa sẽ thu được hợp chất C có công thức cấu tạo là $HOOC(CH_2)_{12}COOH$, B là cyclotetradecyne:

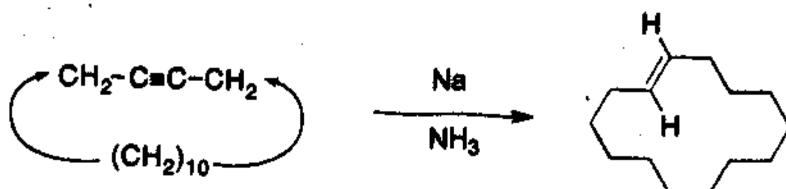


- Xử lý hợp chất B với H_2 có mặt xúc tác Lindlar palladium sẽ thu được hợp chất D có công thức phân tử là $C_{14}H_{26}$, nếu sử dụng xúc tác platinum sẽ thu được hợp chất E có công thức phân tử là $C_{14}H_{28}$. D là *cis*-cyclotetradecene, E là cyclotetradecane:

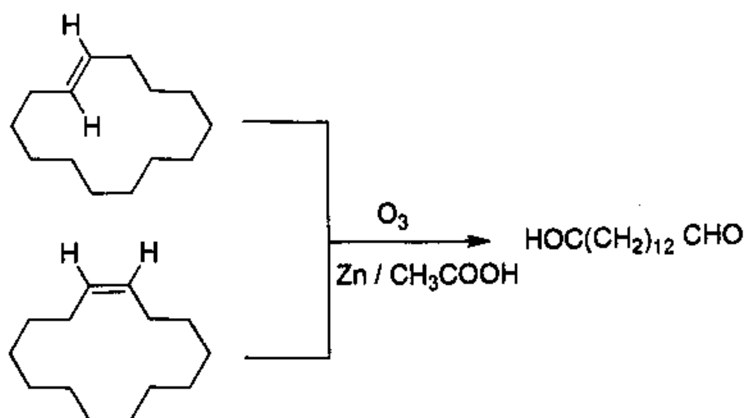




- Thực hiện phản ứng giữa hợp với B với Na trong NH_3 lỏng sẽ thu được hợp chất F có công thức phân tử $C_{14}H_{26}$. F là *trans*-cyclotetradecene:



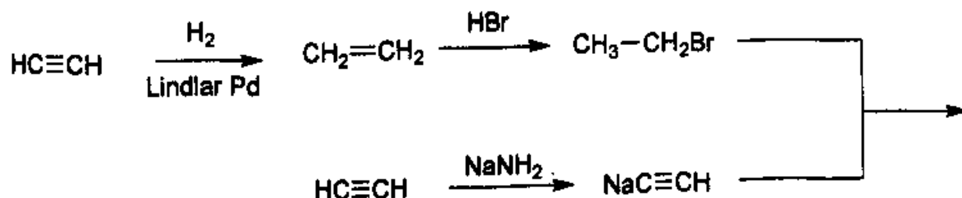
- Cả D và F khi xử lý với ozone, sau đó xử lý với Zn trong acetic acid sẽ thu được hợp chất G có công thức cấu tạo là $OHC(CH_2)_{12}CHO$.

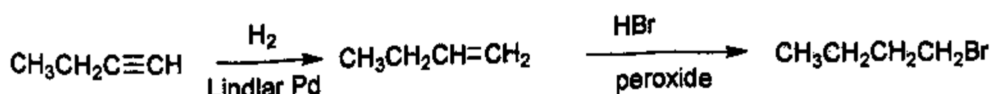


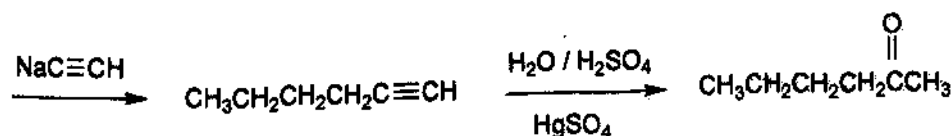
3.33. Trình bày phương pháp điều chế các chất sau đây từ nguồn nguyên liệu đã cho, sử dụng thêm các chất vô cơ tự chọn:

a)

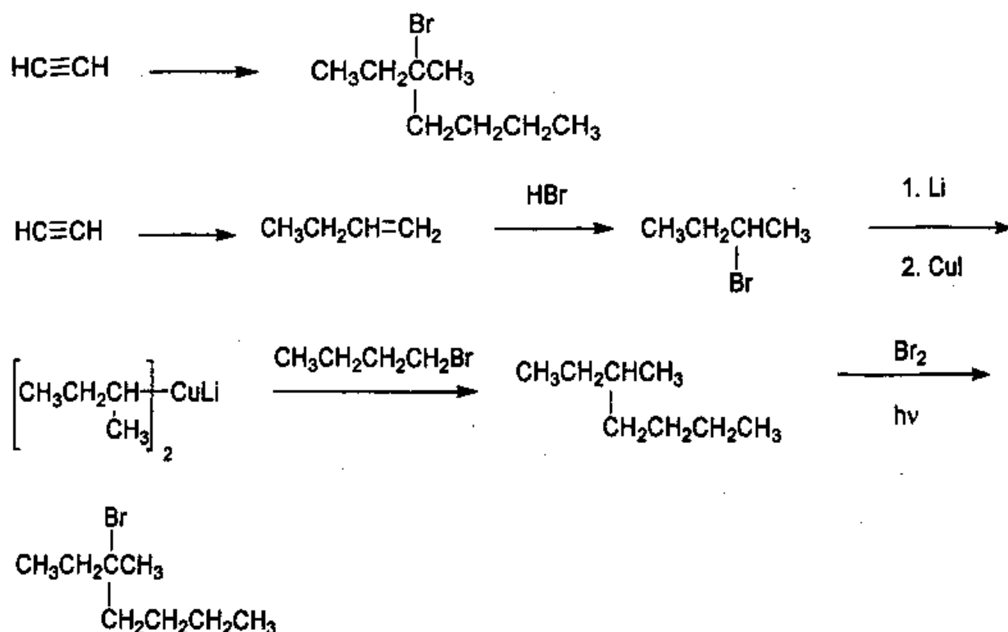






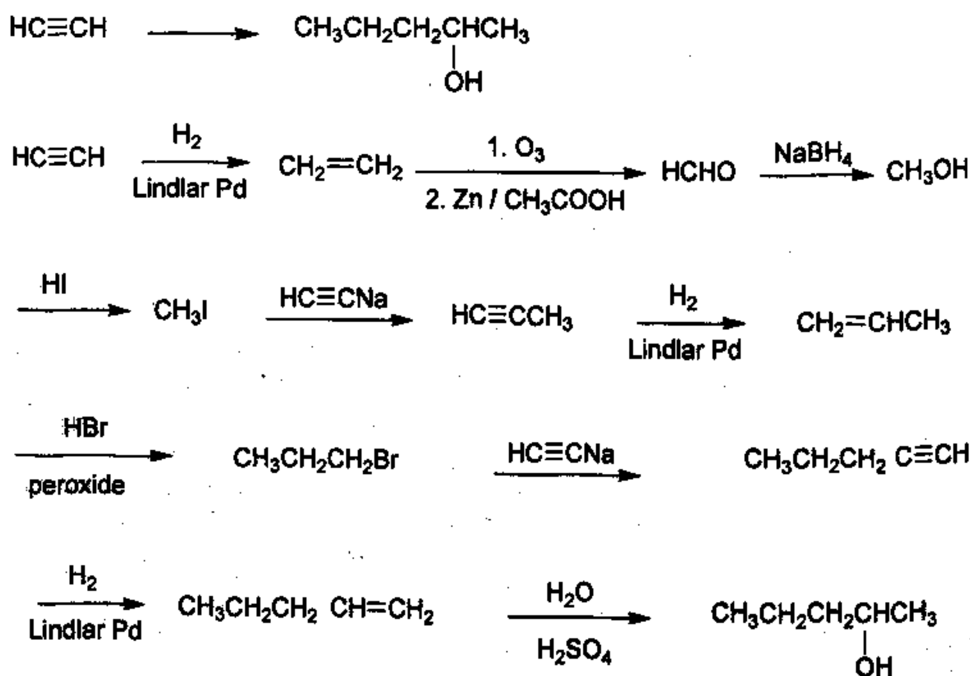


b)



HC≡CH
CH3CH2CCH3
Br
CH2CH2CH2CH3
HC≡CH
CH3CH2CH=CH2
HBr
CH3CH2CHCH3
Br
1. Li
2. CuI
CH3CH2CH
CH3
CuLi
2
CH3CH2CH2CH2Br
CH3CH2CHCH3
CH2CH2CH2CH3
Br2
hν
CH3CH2CCH3
Br
CH2CH2CH2CH3

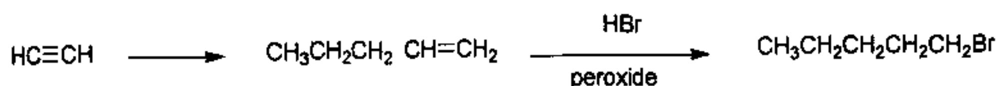
c)



HC≡CH
CH3CH2CH2CHCH3
OH
HC≡CH
H2
Lindlar Pd
CH2=CH2
1. O3
2. Zn / CH3COOH
HCHO
NaBH4
CH3OH
HI
CH3I
HC≡CNa
HC≡CCH3
H2
Lindlar Pd
CH2=CHCH3
HBr
peroxide
CH3CH2CH2Br
HC≡CNa
CH3CH2CH2 C≡CH
H2
Lindlar Pd
CH3CH2CH2 CH=CH2
H2O
H2SO4
CH3CH2CH2CHCH3
OH

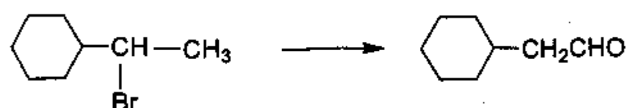
d)

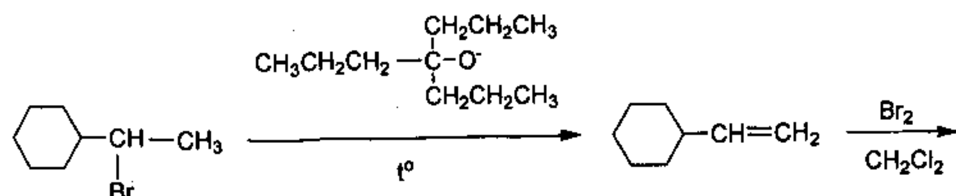

HC≡CH
CH3(CH2)8CH3

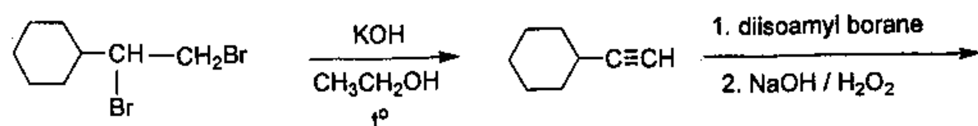

HC≡CH
CH3CH2CH2 CH=CH2
HBr
peroxide
CH3CH2CH2CH2CH2Br

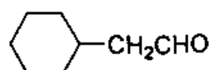

Na
CH3(CH2)8CH3

e)

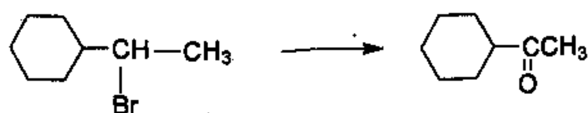

CH—CH3
Br
CH2CHO

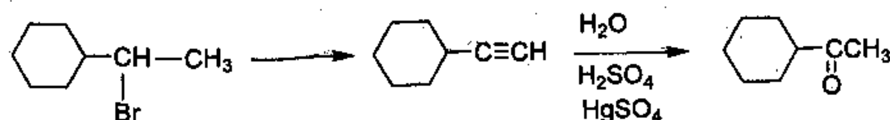

CH2CH2CH3
CH3CH2CH2 —C-O-
CH2CH2CH3
CH—CH3
Br
t°
CH=CH2
Br2
CH2Cl2


CH—CH2Br
Br
KOH
CH3CH2OH
t°
C≡CH
1. diisoamyl borane
2. NaOH / H2O2

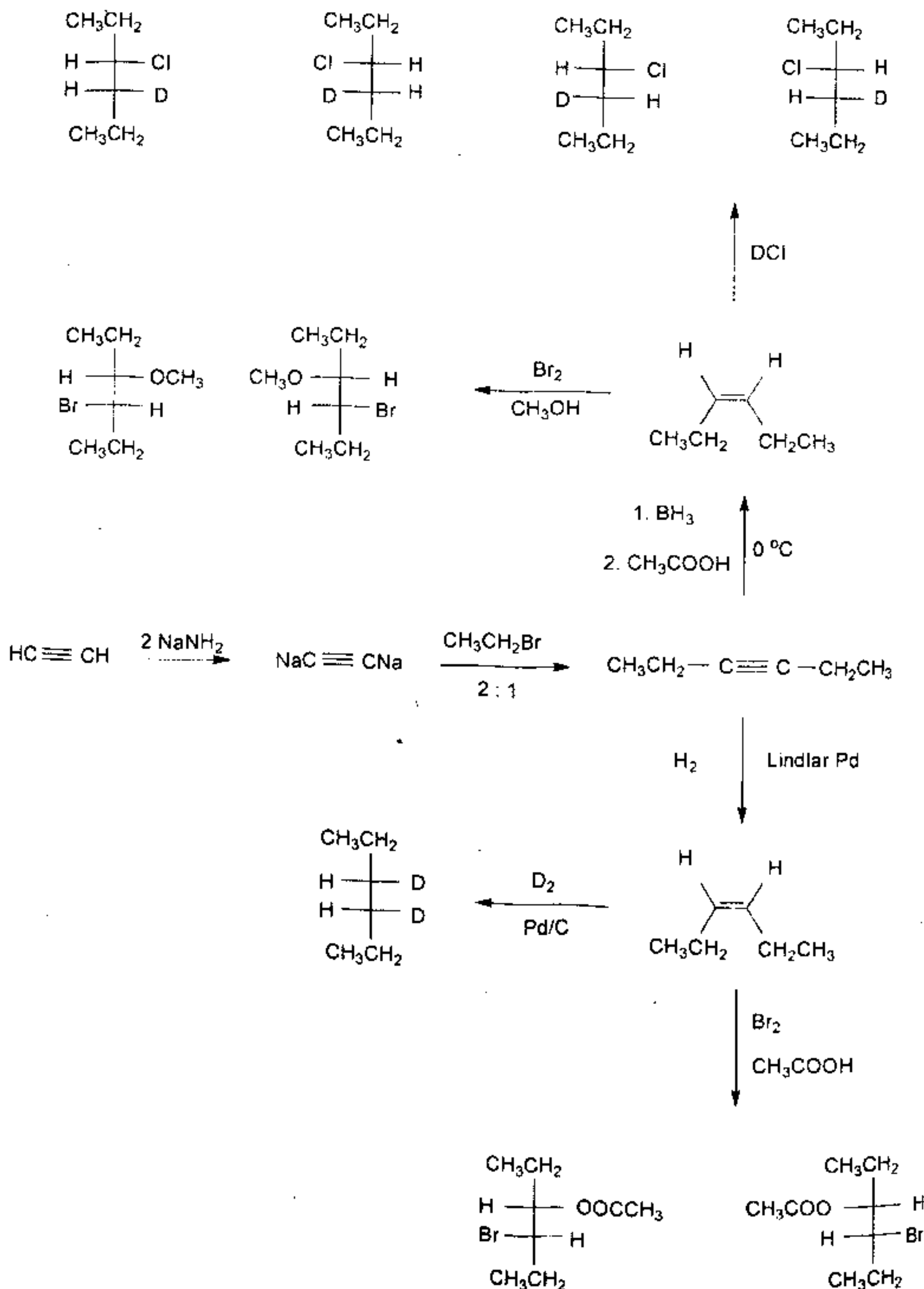

CH2CHO

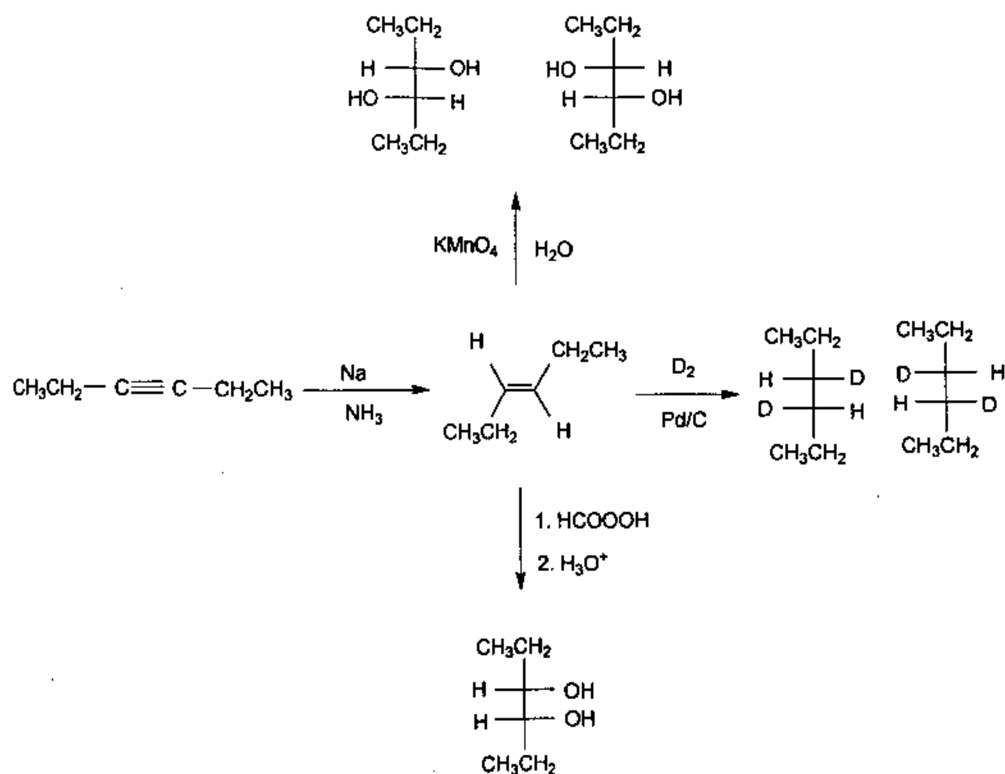
f)


CH—CH3
Br
CCH3
O


CH—CH3
Br
C≡CH
H2O
H2SO4
HgSO4
CCH3
O

3.34. Hoàn thành chuỗi phản ứng sau đây, xác định các đồng phân lập thể của sản phẩm sau cùng hình thành trong phản ứng:



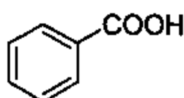

CH3CH2
H OH
HO H
CH3CH2
CH3CH2
HO H
H OH
CH3CH2
KMnO4
H2O
CH3CH2— C≡C —CH2CH3
Na
NH3
H
CH2CH3
CH3CH2
H
D2
Pd/C
CH3CH2
H D
D H
CH3CH2
CH3CH2
D H
H D
CH3CH2
1. HCOOOH
2. H3O+
CH3CH2
H OH
H OH
CH3CH2

Chương 4

CÁC HỢP CHẤT HYDROCARBON THƠM

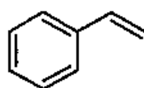
4.1. Gọi tên các hợp chất hydrocarbon thơm sau đây theo hệ danh pháp IUPACvà theo tên gọi thông thường nếu có:

a)



benzenecarboxylic acid benzoic acid

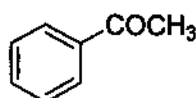
b)



vinylbenzene

styrene

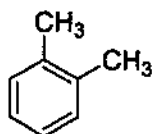
c)



methyl phenyl ketone

acetophenone

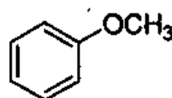
d)



1,2-dimethylbenzene

o-xylene

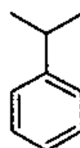
e)



methoxybenzene

anisole

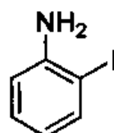
f)



isopropylbenzene

cumene

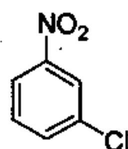
e)



2-iodobenzenamine

o-iodoaniline

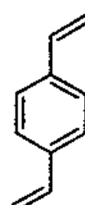
f)



1-chloro-3-nitrobenzene

m-chloronitrobenzene

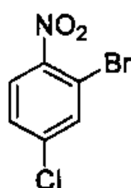
g)



1,4-divinylbenzene

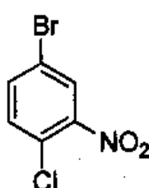
p-divinylbenzene

h)



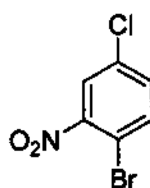
2-bromo-4-chloro-1-nitrobenzene

i)



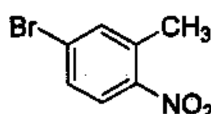
4-bromo-1-chloro-2-nitrobenzene

j)



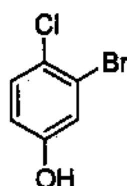
1-bromo-4-chloro-2-nitrobenzene

k)



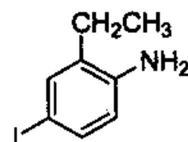
5-bromo-2-nitrotoluene

l)



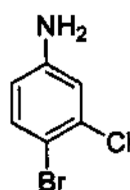
3-bromo-4-chlorophenol

m)



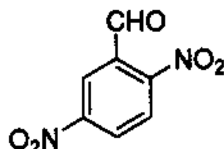
2-ethyl-4-iodoaniline

n)



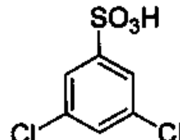
4-bromo-3-chloroaniline

o)



2,5-dinitrobenzaldehyde

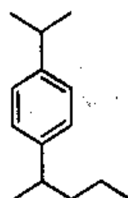
p)



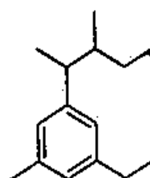
3,5-dichlorobenzenesulfonic acid

4.2. Gọi tên các hợp chất hydrocarbon chứa nhân thơm sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

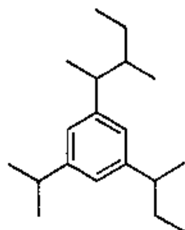
a)



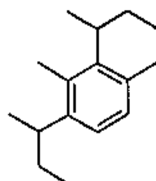
1-isopropyl-4-(pentan-2-yl)benzene



1-ethyl-3-methyl-5-(3-methylpentan-2-yl)benzene

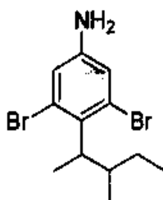


1-*sec*-butyl-3-isopropyl-5-(3-methylpentan-2-yl)benzene

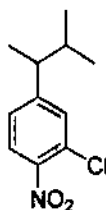


1,3-di-*sec*-butyl-2,4-dimethylbenzene

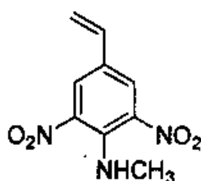
b)



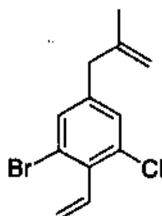
3,5-dibromo-4-(3-methylpentan-2-yl)benzenamine



2-chloro-4-(3-methylbutan-2-yl)-1-nitrobenzene

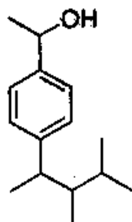


N-methyl-2,6-dinitro-4-vinylbenzenamine

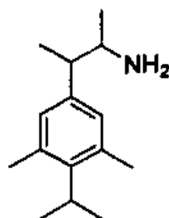


1-bromo-3-chloro-5-(2-methylallyl)-2-vinylbenzene

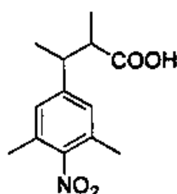
c)



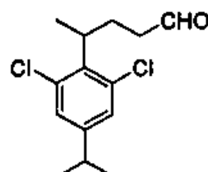
1-(4-(3,4-dimethylpentan-2-yl)phenyl)ethanol



3-(4-isopropyl-3,5-dimethylphenyl)butan-2-amine

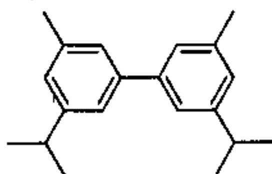


3-(3,5-dimethyl-4-nitrophenyl)-2-methylbutanoic acid

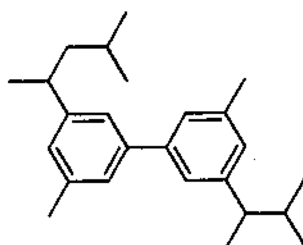


4-(2,6-dichloro-4-isopropylphenyl)pentanal

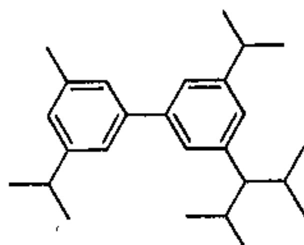
d)



3,3'-diisopropyl-5,5'-dimethylbiphenyl



3,5'-dimethyl-5-(4-methylpentan-2-yl)-3'-(2-methylpentan-3-yl)biphenyl



3-(2,4-dimethylpentan-3-yl)-3',5-diisopropyl-5'-methylbiphenyl

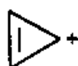
4.3. Trong những hợp chất hoặc ion sau đây, hợp chất hoặc ion nào có tính thơm:

a)



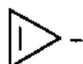
- Hợp chất này không có tính thơm, mặc dù số điện tử π là 2, thỏa mãn công thức 4n + 2 nhưng nguyên tử carbon no ở trạng thái lai hóa sp^3 không còn orbital p để tạo thành hệ liên hợp trong toàn bộ phân tử dạng vòng.

b)



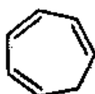
- Cation này có tính thơm, do số điện tử π là 2, thỏa mãn công thức 4n + 2, và nguyên tử carbon chứa điện tích dương ở trạng thái lai hóa sp^2 chứa orbital p trống, tạo thành hệ liên hợp trong toàn bộ phân tử dạng vòng.

c)



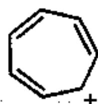
- Anion này không có tính thơm, do số điện tử π là 4, không thỏa mãn công thức 4n + 2.

d)



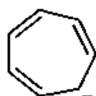
- Hợp chất này không có tính thơm, mặc dù số điện tử π là 6, thỏa mãn công thức 4n + 2 nhưng nguyên tử carbon no ở trạng thái lai hóa sp^3 không còn orbital p để tạo thành hệ liên hợp trong toàn bộ phân tử dạng vòng.

e)



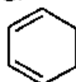
- Cation này có tính thơm, do số điện tử π là 6, thỏa mãn công thức 4n + 2, và nguyên tử carbon chứa điện tích dương ở trạng thái lai hóa sp^2 chứa orbital p trống, tạo thành hệ liên hợp trong toàn bộ phân tử dạng vòng.

f)



- Anion này không có tính thơm, do số điện tử π là 8, không thỏa mãn công thức 4n + 2.

g)



- Hợp chất này không có tính thơm, do số điện tử π là 4, không thỏa mãn công thức 4n + 2

h)



- Anion này không có tính thơm, do số điện tử π là 4, không thỏa mãn công thức 4n + 2.

i)



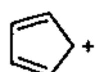
- Hợp chất này không có tính thơm, do số điện tử π là 4, không thỏa mãn công thức 4n +2.

j)



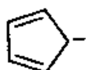
- Hợp chất này không có tính thơm, do số điện tử π là 4, không thỏa mãn công thức 4n +2.

k)



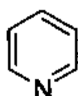
- Cation này không có tính thơm, do số điện tử π là 4, không thỏa mãn công thức 4n +2.

l)



-Anion này có tính thơm, do số điện tử π là 6, thỏa mãn công thức 4n + 2, và nguyên tử carbon chứa điện tích âm ở trạng thái lai hóa sp^2 chứa orbital p, tạo thành hệ liên hợp trong toàn bộ phân tử dạng vòng.

m)



- Hợp chất này có tính thơm, do số điện tử π là 6, thỏa mãn công thức 4n + 2, và nguyên tử nirogen chứa orbital p có khả năng tạo thành hệ liên hợp trong toàn bộ phân tử dạng vòng. Lưu ý đôi điện tử p tự do trên nguyên tử nitrogen phân bố trên orbital có trục vuông góc với trục các orbital p của hệ liên hợp, nên sẽ không tham gia vào hệ liên hợp mà thể hiện tính base cho phân tử.

n)



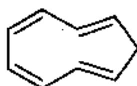
- Hợp chất này có tính thơm, có số điện tử π là 6, thỏa mãn công thức 4n + 2, do nguyên tử oxygen chứa hai đôi điện tử tự do, trong đó một đôi có khả năng tham gia vào hệ liên hợp dạng vòng của phân tử.

o)



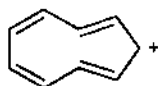
- Hợp chất này không có tính thơm, do số điện tử π là 4, không thỏa mãn công thức 4n +2. Nguyên tử nitrogen còn chứa một đôi điện tử tự do, nhưng không tham gia vào hệ liên hợp của phân tử do phân bố trên orbital vuông góc với các orbital p của hệ liên hợp.

p)



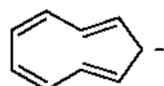
- Hợp chất này không có tính thơm, do số điện tử π là 8, không thỏa mãn công thức 4n +2.

q)



- Cation này không có tính thơm, do số điện tử π là 8, không thỏa mãn công thức 4n +2.

r)



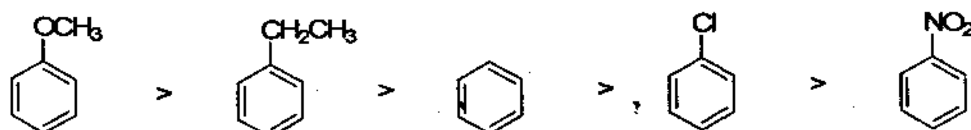
-Anion này có tính thơm, do số điện tử π là10, thỏa mãn công thức 4n + 2, và nguyên tử carbon chứa điện tích âm ở trạng thái lai hóa sp^2 chứa orbital p, tạo thành hệ liên hợp trong toàn bộ phân tử dạng vòng.

4.4. So sánh khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm của các hợp chất sau đây với một tác nhân ái điện tử nào đó:

- Khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử phụ thuộc vào mật độ điện tử trong nhân thơm. Các nhóm thế đẩy điện tử sẽ làm tăng mật độ điện tử trong nhân thơm, và có khả năng làm tăng tốc độ phản ứng. Ngược lại, các nhóm thế hút điện tử sẽ làm giảm mật độ điện tử trong nhân thơm, và do đó làm giảm khả năng phản ứng.

a) benzene, ethylbenzene, chlorobenzene, nitrobenzene, anisole ($C_6H_5OCH_3$)

- Trật tự giảm dần khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm của các chất nói trên được sắp xếp như sau:



- Nhóm $-OCH_3$ đẩy điện tử vào nhân thơm mạnh nhất nhờ hiệu ứng +C, do đó khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử của anisole mạnh nhất.

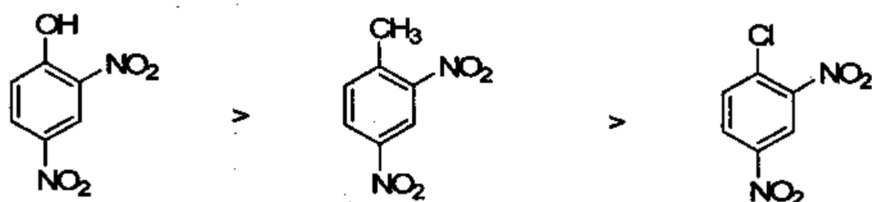
- Tiếp theo là nhóm $-CH_2CH_3$, đẩy điện tử vào nhân thơm theo các hiệu ứng +H và +I, làm tăng tốc độ phản ứng so với trường hợp benzene, nhưng vẫn yếu hơn trường hợp anisole.

- Nhóm –Cl hút điện tử từ nhân thơm theo hiệu ứng –I, làm giảm tốc độ phản ứng so với trường hợp benzene.

- Nhóm $-NO_2$ hút điện tử mạnh từ nhân thơm bằng hiệu ứng –C và –I, mạnh hơn đáng kể so với trường hợp chlorobenzene. Do đó, trong các chất nói trên, nitrobenzene có khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử yếu nhất.

b) 1-chloro-2,4-dinitrobenzene, 2,4-dinitrophenol, 2,4-dinitrotoluene

- Trật tự giảm dần khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm của các chất nói trên được sắp xếp như sau:



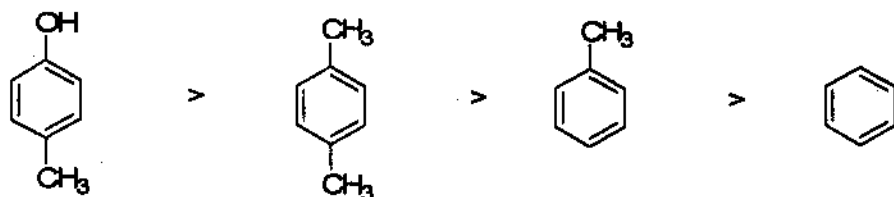
- Cả ba trường hợp đều chứa hai nhóm $-NO_2$ trong phân tử, do đó bản chất của nhóm thế còn lại sẽ quyết định tốc độ phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm.

- Nhóm –OH đẩy điện tử vào nhân thơm theo hiệu ứng +C, mạnh hơn trường hợp hiệu ứng đẩy điện tử +H của nhóm $-CH_3$. Do đó, 2,4-dinitrophenol có khả năng tham gia phản ứng cao nhất.

- Nhóm –Cl thuộc loại hút điện tử từ nhân thơm theo hiệu ứng –I, do đó 1-chloro-2,4-dinitrobenzene có khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm kém nhất.

c) toluene, *p*-cresol (*p*-CH_3-C_6H_4OH), benzene, *p*-xylene (p-CH_3-$C_6H_4CH_3$)

- Trật tự giảm dần khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm của các chất nói trên được sắp xếp như sau:



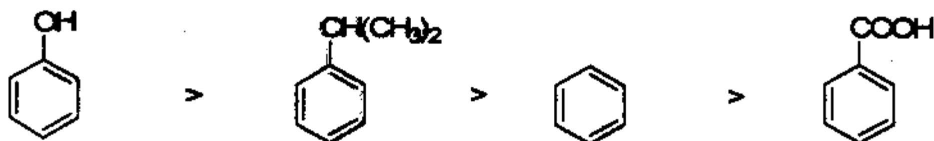
- Trong các chất nói trên, *p*-cresol có khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử mạnh nhất nhờ tác dụng đẩy điện tử theo hiệu ứng +C của nhóm –OH và hiệu ứng +H của nhóm $-CH_3$.

- Tiếp theo là *p*-xylene, nhờ hiệu ứng đẩy điện tử +H của hai nhóm $-CH_3$. Khả năng tham gia phản ứng của toluene thấp hơn trường hợp *p*-xylene do toluene chỉ chứa một nhóm $-CH_3$ trong phân tử.

- Cả ba trường hợp nói trên đều có khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử tốt hơn trường hợp benzene, do các nhóm –OH và $-CH_3$ đều là nhóm thế đẩy điện tử, làm tăng mật độ điện tử trong nhân benzene.

d) benzene, benzoic acid, phenol, propylbenzene

- Trật tự giảm dần khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm của các chất nói trên được sắp xếp như sau:

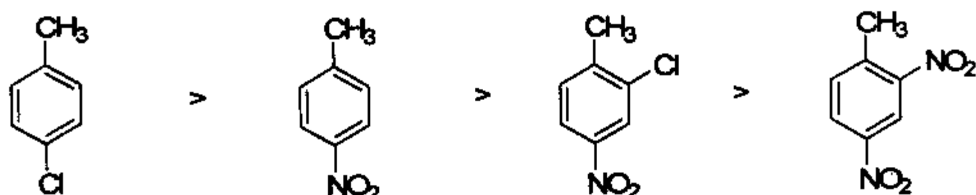


- Nhóm –OH đẩy điện tử vào nhân thơm theo hiệu ứng +C, mạnh hơn hiệu ứng +I của nhóm isopropyl. Do đó, phenol có hoạt tính mạnh nhất trong phản ứng thế ái điện tử. Cả hai trường hợp này đều cho phản ứng tốt hơn trường hợp benzene.

- Nhóm –COOH hút điện tử mạnh từ nhân thơm theo hiệu ứng –C và –I, do đó khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm của benzoic acid thấp hơn trường hợp benzene.

e) *p*-nitrotoluene, 2-chloro-4-nitrotoluene, 2,4-dinitrotoluene, *p*-chlorotoluene

- Trật tự giảm dần khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm của các chất nói trên được sắp xếp như sau:



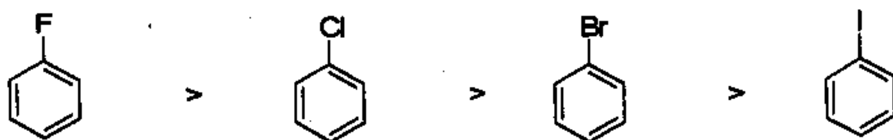
- Cả bốn trường hợp đều chứa nhóm $-CH_3$ trong phân tử, do đó bản chất các nhóm thế còn lại sẽ quyết định khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm.

- Nhóm –Cl hút điện tử từ nhân thơm theo hiệu ứng –I, yếu hơn hiệu ứng –C và –I của nhóm $-NO_2$, do đó khả năng phản ứng của *p*-chlorotoluene mạnh nhất.

- Trường hợp 2,4-dinitrotoluene, hiệu ứng hút điện tử -C và –I của cả hai nhóm $-NO_2$ làm cho mật độ điện tử trong nhân thơm giảm mạnh. Do đó, 2,4-dinitrotoluene có khả năng tham gia phản ứng kém nhất.

f) bromobenzene, chlorobenzene, fluorobenzene, iodobenzene

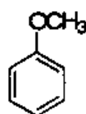
- Trật tự giảm dần khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm của các chất nói trên được sắp xếp như sau:

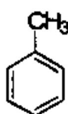


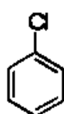
- Cả bốn trường hợp này đều chứa nhóm thế halide hút điện tử từ nhân thơm theo hiệu ứng –I. Ngoài ra, các nhóm thế này đều có hiệu ứng +C, có tác dụng làm bền cation trung gian hình thành trong quá trình phản ứng (nghĩa là làm bền hóa phức σ).

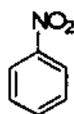
- Hiệu ứng –I và +C của các nhóm thế này đối với nhân thơm giảm dần theo trật tự –F > -Cl > - Br > -I. Trong đó, ảnh hưởng làm bền hóa cation trung gian hình thành trong quá trình phản ứng quyết định đến tốc độ phản ứng. Vì vậy, fluorobenzene có khả năng tham gia phản ứng tốt nhất, và iodobenzene tham gia phản ứng chậm nhất.

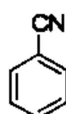
4.5. So sánh khả năng tham gia phản ứng với hỗn hợp HNO_3 / H_2SO_4 hình thành sản phẩm thế nitro hóa một lần của mười hợp chất thơm sau đây:

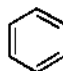
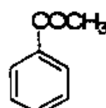


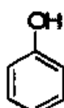


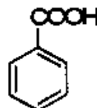


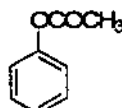










- Phản ứng nitro hóa vào nhân thơm xảy ra theo cơ chế thế ái điện tử. Khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử phụ thuộc vào mật độ điện tử trong nhân thơm. Các nhóm thế đẩy điện tử sẽ làm tăng mật độ điện tử trong nhân thơm, và có khả năng làm tăng tốc độ phản ứng. Ngược lại, các nhóm thế hút điện tử sẽ làm giảm mật độ điện tử trong nhân thơm, và do đó làm giảm khả năng phản ứng.

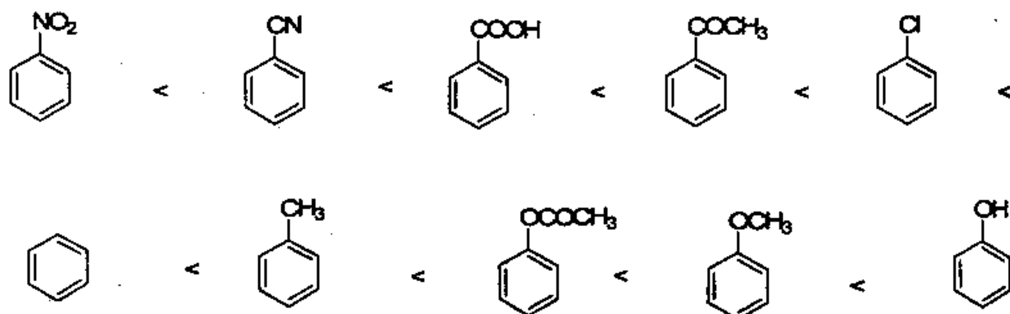
- Nhóm thế -NO_2 hút điện tử mạnh nhất theo hiệu ứng –C và –I, làm giảm mật độ điện tử trong nhân thơm nhiều nhất, và khả năng tham gia phản ứng thế ái điện tử của dẫn xuất tương ứng thấp nhất. Tiếp theo là nhóm –CN và kế tiếp là nhóm –COOH, hút điện tử nhân thơm theo hiệu ứng –I và –C, cũng làm giảm khả năng phản ứng nitro hóa so với benzene.

- Cũng hút điện tử từ nhân thơm theo hiệu ứng –C và –I, nhóm thế -$COCH_3$ cũng làm giảm khả năng phản ứng nitro hóa của vòng benzene, nhưng ảnh hưởng của nhóm –$COCH_3$ yếu hơn các nhóm –CN, –COOH và –NO_2.

- Nhóm -Cl hút điện tử theo hiệu ứng –I, yếu hơn ba nhóm nói trên, nên khả năng tham gia phản ứng nitro hóa của dẫn xuất tương ứng cao hơn. Tuy nhiên, khả năng tham gia phản ứng nitro hóa của chlorobenzene vẫn yếu hơn trường hợp bezene.

- Các nhóm thế như -CH_3 đẩy điện tử vào nhân thơm theo hiệu ứng +H và +I, nhóm –$OCOCH_3$ đẩy điện tử vào nhân thơm theo hiệu ứng +C, nhóm –OCH_3 đẩy điện tử vào nhân thơm theo hiệu ứng +C, nhóm –OH cũng đẩy điện tử vào nhân thơm theo hiệu ứng +C. Do đó, các trường hợp này đều cho phản ứng nitro hóa dễ dàng hơn benzene. Trong đó, tác dụng đẩy điện tử theo +C của –OH mạnh hơn trường hợp –OCH_3. Cả hai nhóm này đều đẩy điện tử vào nhân thơm mạnh hơn trường hợp nhóm –$OCOCH_3$ do ảnh hưởng của hiệu ứng hút điện tử từ nhóm C=O. Tuy nhiên, tác dụng đẩy điện tử của nhóm –$OCOCH_3$ này vẫn mạnh hơn trường hợp nhóm –CH_3.

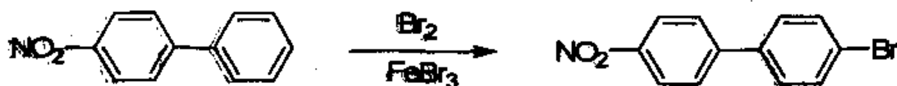
- Do đó, trật tự tăng dần khả năng tham gia phản ứng nitro hóa một lần của các chất nói trên được sắp xếp theo trật tự như sau:



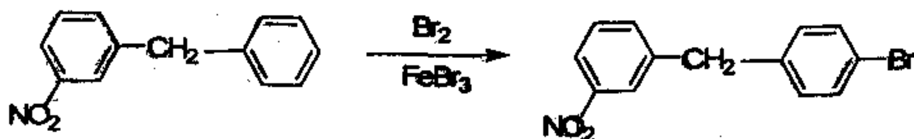
4.6. Các hợp chất sau đây khi tham gia phản ứng với Br_2 (tỷ lệ mol 1: 1) có mặt xúc tác $FeBr_3$, tác nhân ái điện tử sẽ tấn công vào nhân thơm nào. Xác định sản phẩm chính của từng phản ứng:

- Khi các hợp chất chứa nhiều nhân thơm tham gia phản ứng thế ái điện tử, nhân thơm nào được hoạt hóa mạnh nhất, tức là chứa nhóm thế đẩy điện tử mạnh nhất, sẽ được ưu tiên. Vì vậy, sản phẩm chính của các phản ứng với Br_2 với xúc tác $FeBr_3$ theo tỷ lệ mol 1 : 1 của các chất sau đây sẽ là:

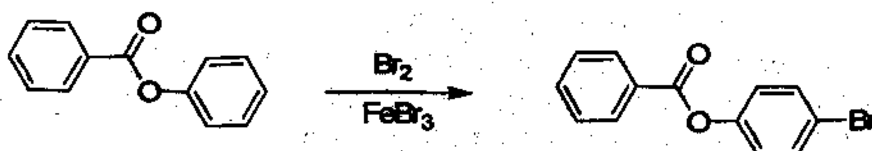
a)



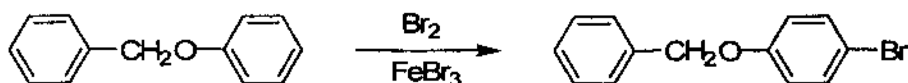
b)



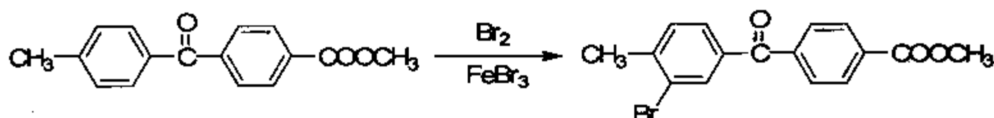
c)



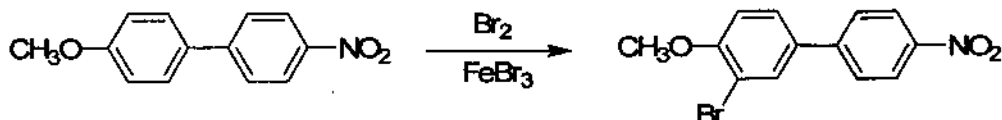
d)



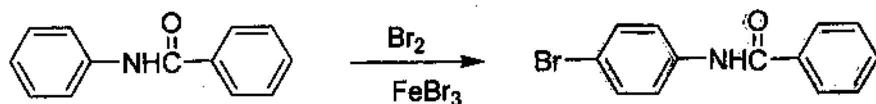
e)



f)

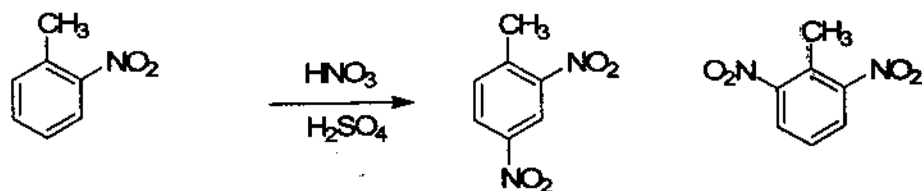


g)

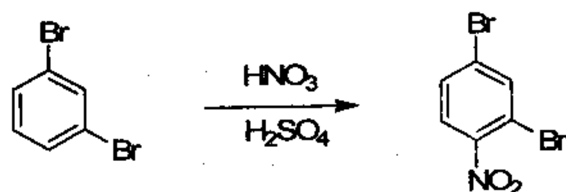


4.7. Xác định các sản phẩm có thể hình thành từ phản ứng nitro hóa một lần các hợp chất sau đây:

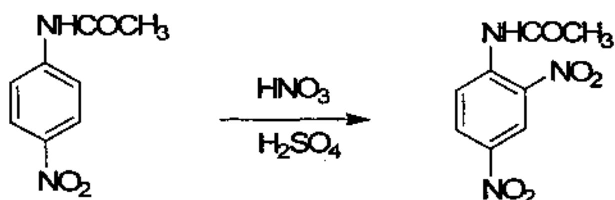
a) *o*-nitrotoluene



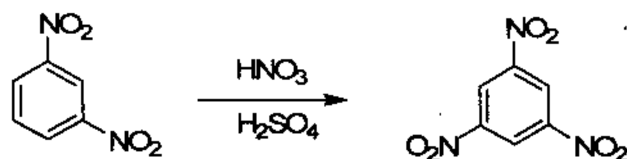
b) *m*-dibromobenzene



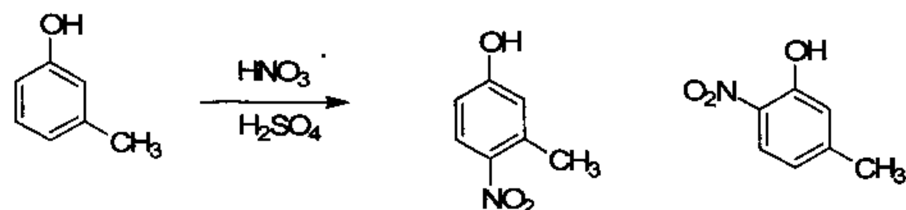
c) *p*-nitroacetanilide (*p*-NO_2-$C_6H_4NHCOCH_3$)



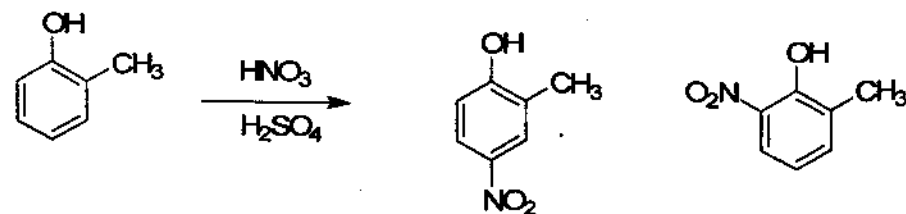
d) *m*-dinitrobenzene



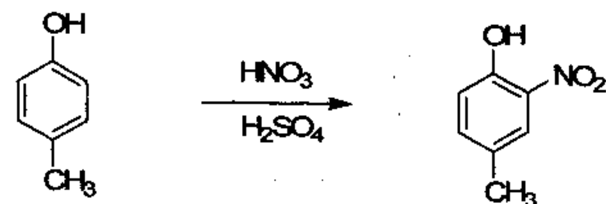
e) *m*-cresol (*m*-CH_3-C_6H_4OH)



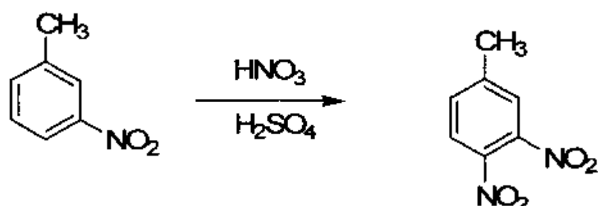
f) *o*-cresol (*o*-CH_3-C_6H_4OH)



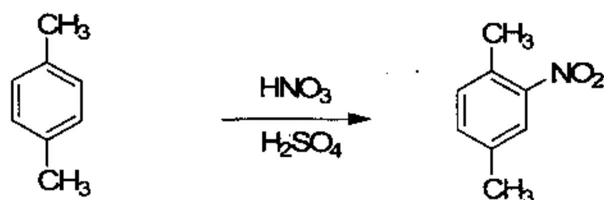
g) *p*-cresol (*p*-CH_3-C_6H_4OH)



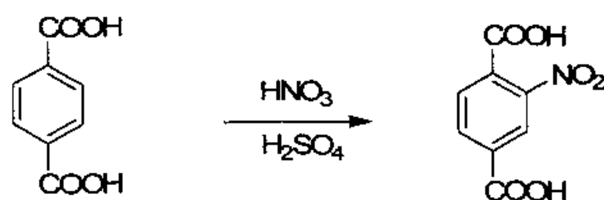
h) *m*-nitrotoluene



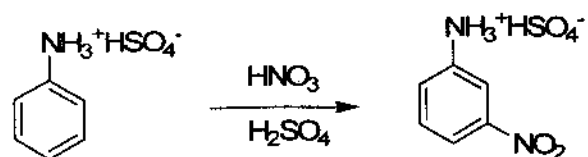
i) *p*-xylene (*p*-$C_6H_4(CH_3)_2$)



j) terephthalic acid (*p*-$C_6H_4(COOH)_2$)

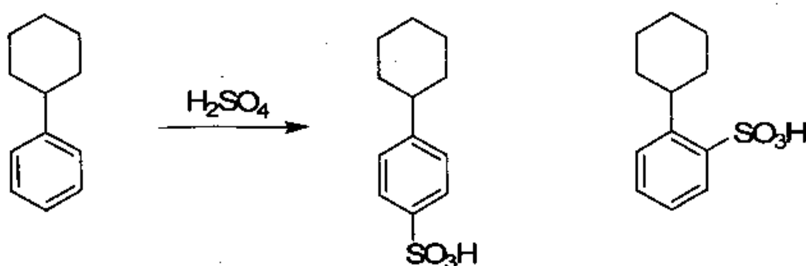


k) anilinium hydrogen sulfate ($C_6H_5NH_3^+ HSO_4^-$)

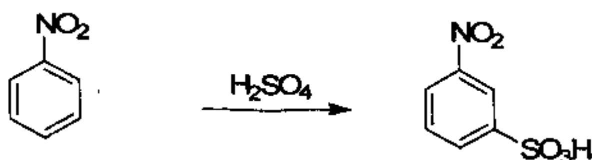


4.8. Xác định các sản phẩm có thể hình thành từ phản ứng sulfo hóa một lần các hợp chất sau đây:

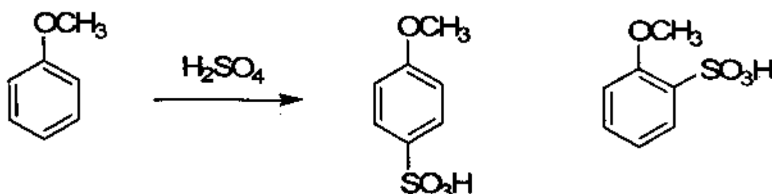
a) cyclohexylbenzene



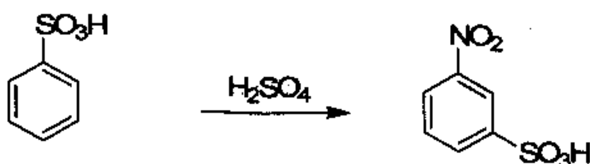
b) nitrobenzene



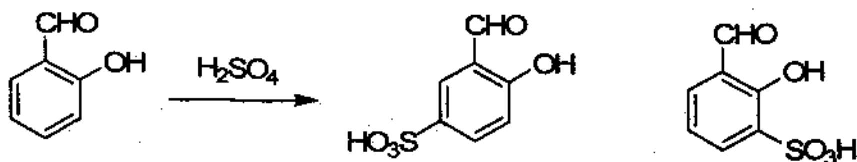
c) anisole ($C_6H_5OCH_3$)



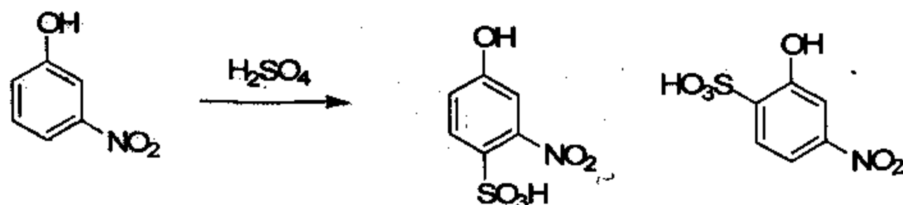
d) benzenesulfonic acid ($C_6H_5SO_3H$)



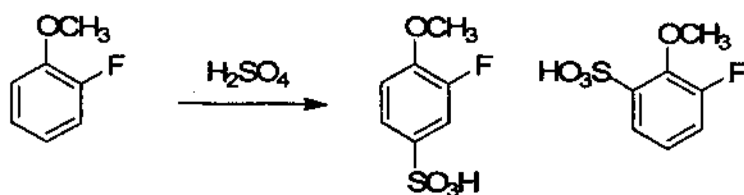
e) salicylaldehyde (*o*-HOC_6H_4CHO)



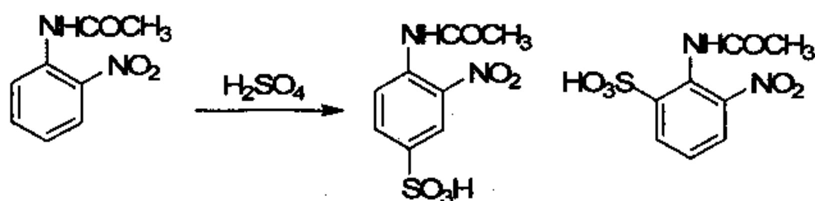
f) *m*-nitrophenol



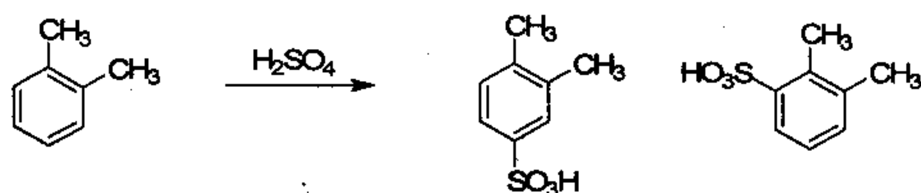
g) *o*-fluoroanisole (*o*-F-$C_6H_4OCH_3$)



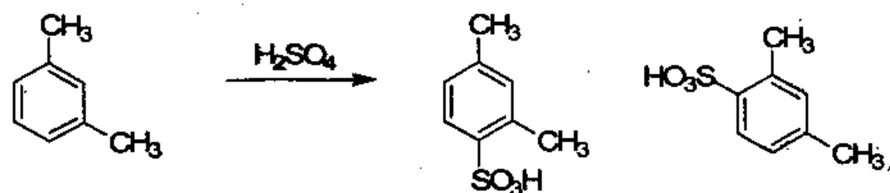
h) *o*-nitroacetalnilide (*o*-NO_2-$C_6H_4NHCOCH_3$)



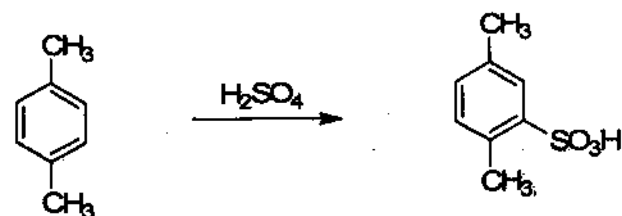
i) *o*-xylene



j) *m*-xylene

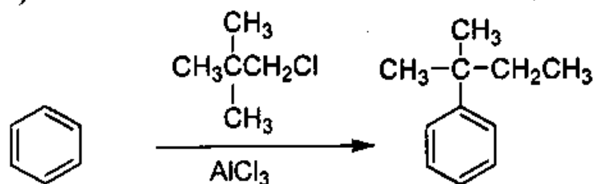


k) *p*-xylene

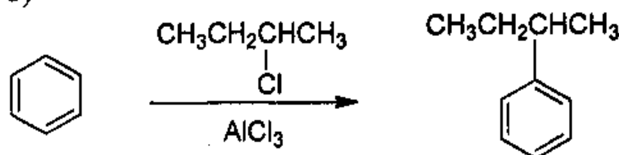


4.9. Hoàn thành các phản ứng họ Friedel-Crafts sau đây:

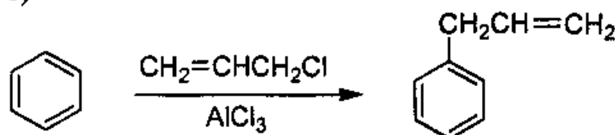
a)



b)



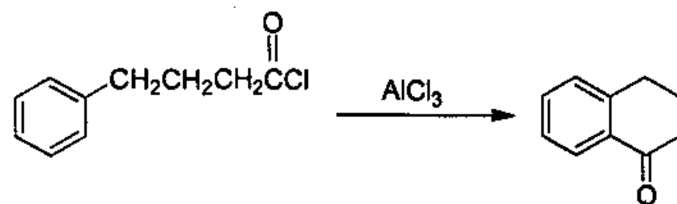
c)



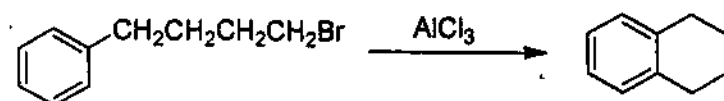
d)



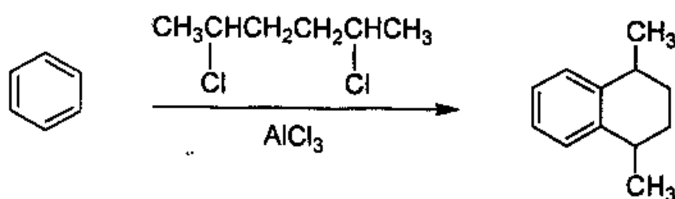
e)



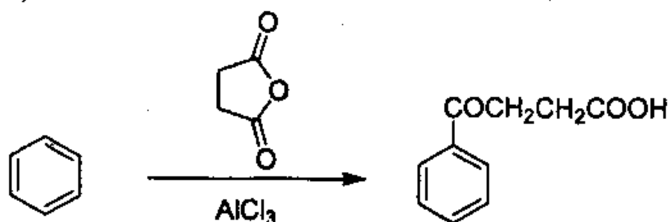
f)



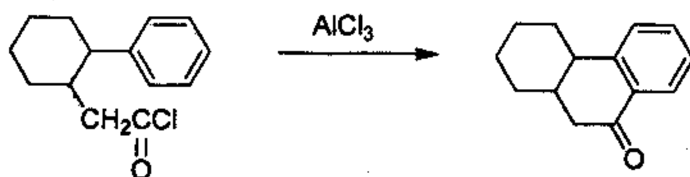
g)



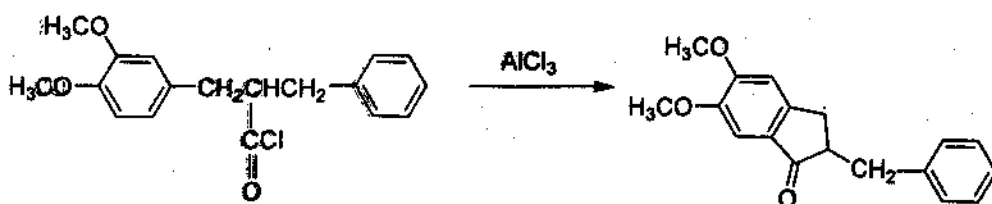
h)



i)

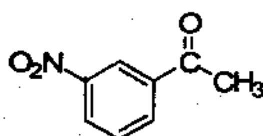


j)

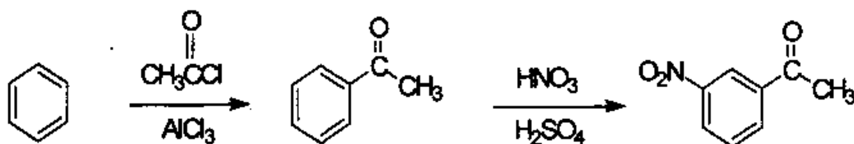


4.10. Đề xuất quy trình điều chế các chất sau đây từ benzene và các hóa chất tự chọn khác:

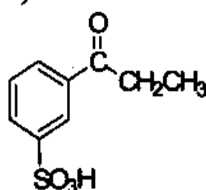
a)



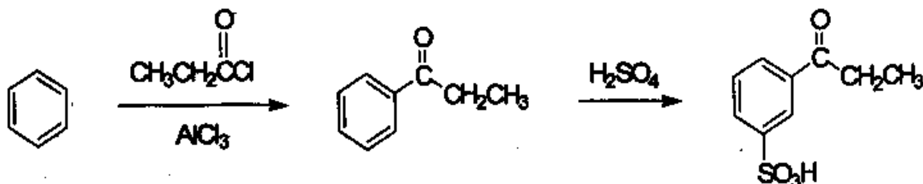
- Cả hai nhóm thế trong hợp chất này đều thuộc họ nhóm thế định hướng *meta* cho nhóm thế thứ hai. Tuy nhiên, trong quá trình điều chế hợp chất này, phản ứng acyl hóa Friedel-Crafts phải được thực hiện trước khi thực hiện phản ứng nitro hóa. Do nhóm $-NO_2$ là nhóm thế hút điện tử mạnh và phản ứng acyl hóa vào nhân thơm sẽ không thể xảy ra khi đã có mặt nhóm thế hút điện tử mạnh như vậy.



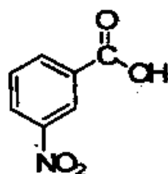
b)



- Tương tự như câu a), nhóm $-SO_3H$ là nhóm thế hút điện tử mạnh, nên phản ứng acyl hóa Friedel-Crafts phải được thực hiện trước khi thực hiện phản ứng sulfo hóa – mặc dù cả hai nhóm thế này đều thuộc họ nhóm thế định hướng *meta* cho nhóm thế thứ hai vào nhân thơm. Phản ứng acyl hóa theo quy trình ngược lại sẽ không xảy ra.

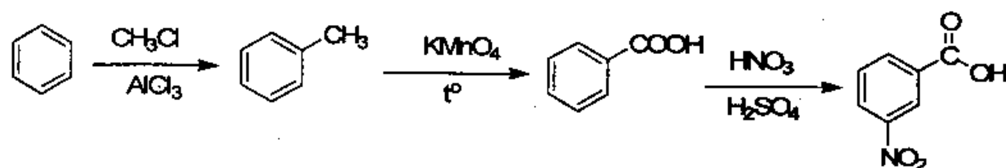


c)

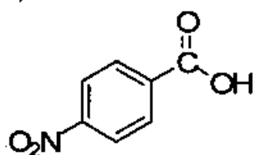


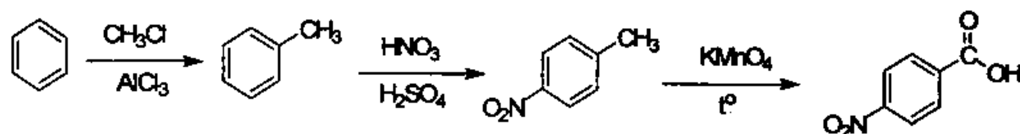
- Nhóm $-COOH$ có thể được đưa vào nhân thơm thông qua phản ứng oxy hoá nhóm $-CH_3$ trên nhân thơm. Cũng tương tự như câu a), do nhóm $-NO_2$ là nhóm thế hút điện tử mạnh, nên phản ứng alkyl hóa Friedel-Crafts phải được thực hiện trước khi thực hiện phản ứng nitro

hóa – mặc dù cả hai nhóm thế này đều thuộc họ nhóm thế định hướng *meta* cho nhóm thế thứ hai vào nhân thơm. Phản ứng alkyl hóa theo quy trình ngược lại sẽ không xảy ra.

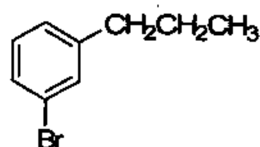


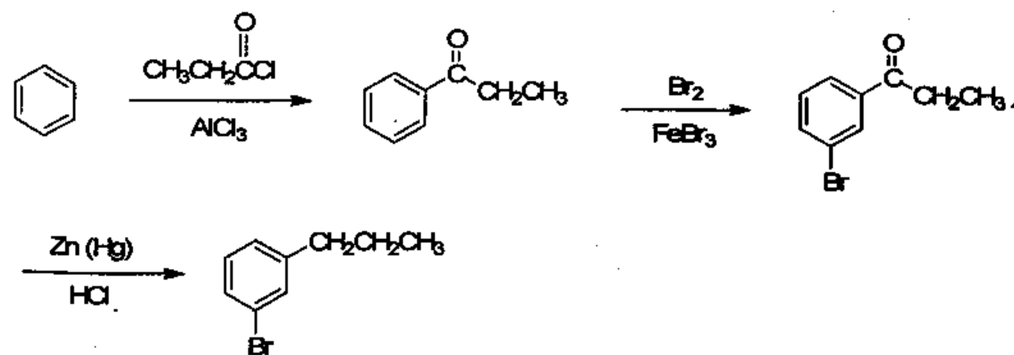
d)



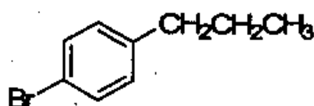


e)

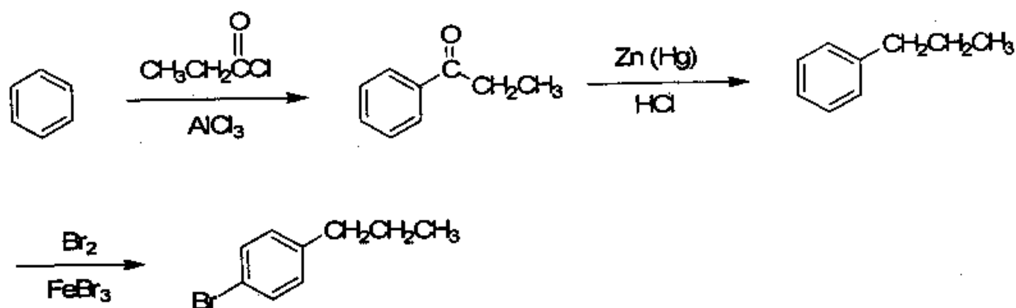


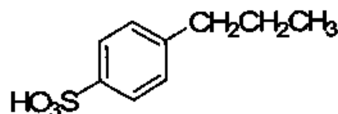


f)



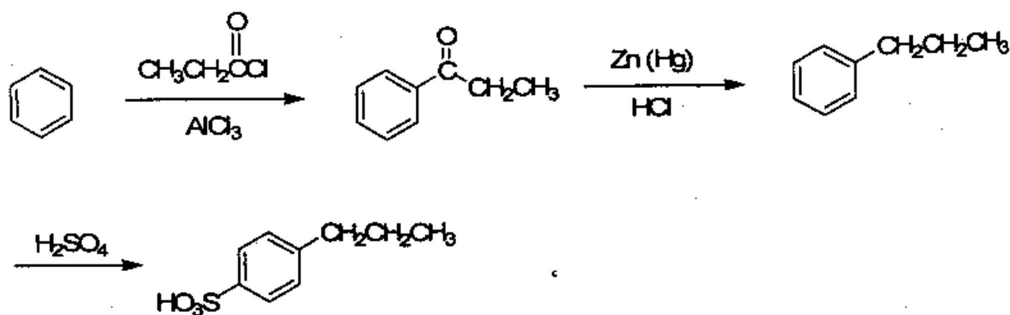
- Cả hai nhóm thế trong hợp chất này đều thuộc họ nhóm thế định hướng *para* cho nhóm thế thứ hai. Tuy nhiên, nếu thức hiện phản ứng với Br_2 trước, phản ứng alkyl hóa hoặc acyl hóa họ Friedel-Crafts sau đó sẽ hầu như không xảy ra. Do đó, phản ứng Friedel-Crafts phải được thực hiện trước trong quy trình điều chế chất này. Ngoài ra, để gắn nhóm *n*-propyl vào nhân thơm, phải đi qua giai đoạn phản ứng acyl hóa, do phản ứng alkyl hóa trực tiếp *n*-propyl bromide sẽ luôn xảy ra sự chuyển vị gốc alkyl từ *n*-propyl thành isopropyl.



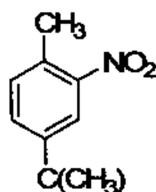


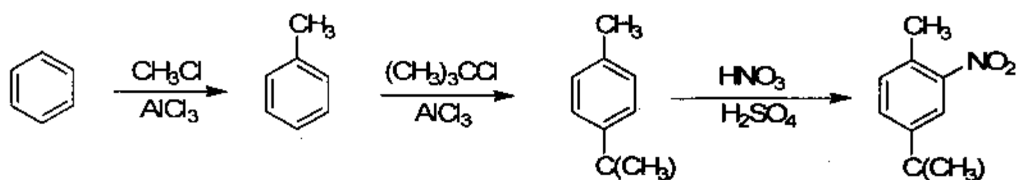
g)

CH2CH2CH3
HO3S

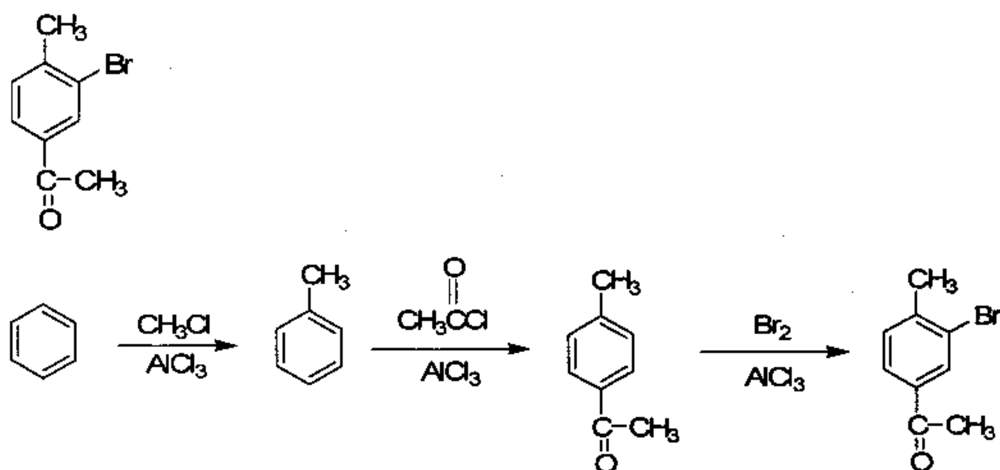


h)

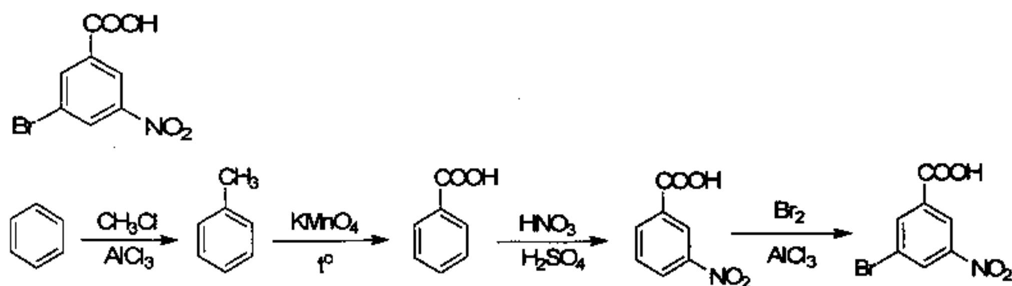



CH3Cl
AlCl3
CH3
(CH3)3CCl
AlCl3
CH3
C(CH3)
HNO3
H2SO4
CH3
NO2
C(CH3)

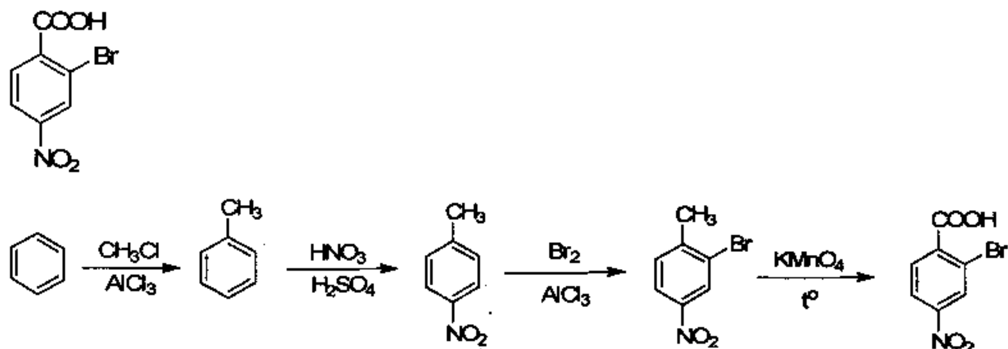
i)


CH3
Br
C–CH3
O
CH3Cl
AlCl3
CH3
O
CH3CCl
AlCl3
CH3
C–CH3
O
Br2
AlCl3
CH3
Br
C–CH3
O

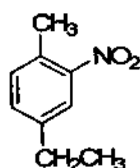
j)

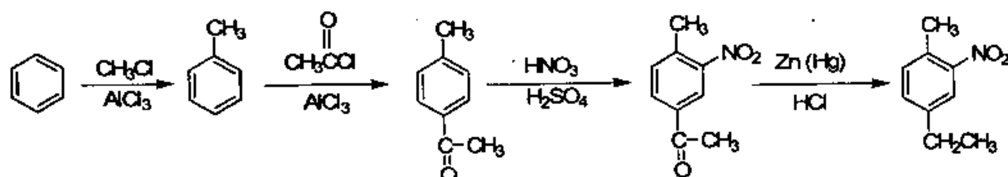

COOH
Br
NO2
CH3Cl
AlCl3
CH3
KMnO4
t°
COOH
HNO3
H2SO4
COOH
NO2
Br2
AlCl3
COOH
Br
NO2

k)

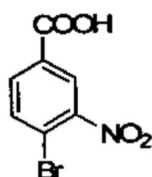

COOH
Br
NO2
CH3Cl
AlCl3
CH3
HNO3
H2SO4
CH3
NO2
Br2
AlCl3
CH3
Br
NO2
KMnO4
t°
COOH
Br
NO2

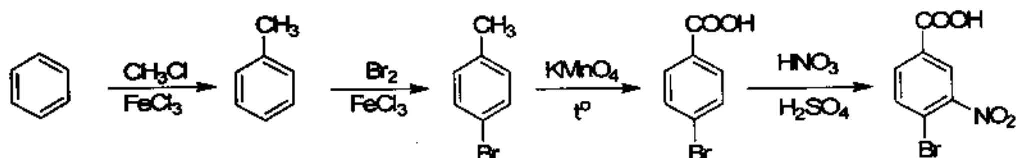
l)


CH3
NO2
CH2CH3

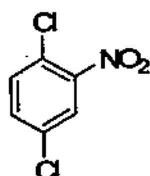

CH3Cl
AlCl3
CH3
O
CH3CCl
AlCl3
CH3
C-CH3
O
HNO3
H2SO4
CH3
NO2
C-CH3
O
Zn (Hg)
HCl
CH3
NO2
CH2CH3

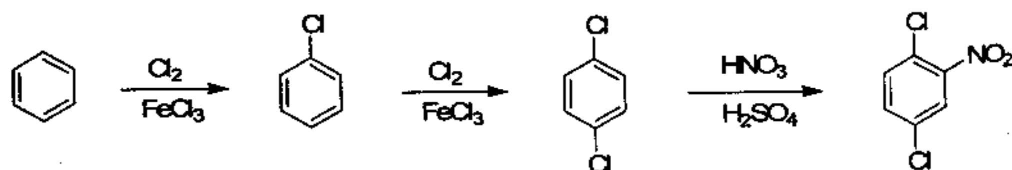
m)


COOH
NO2
Br

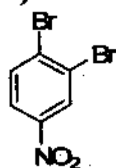

CH3Cl
FeCl3
CH3
Br2
FeCl3
CH3
Br
KMnO4
t°
COOH
Br
HNO3
H2SO4
COOH
NO2
Br

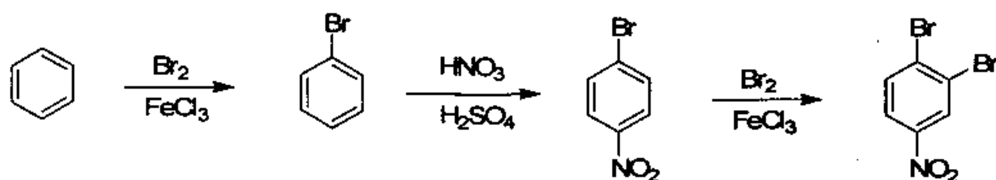
n)


Cl
NO2
Cl


Cl2
FeCl3
Cl
Cl2
FeCl3
Cl
Cl
HNO3
H2SO4
Cl
NO2
Cl

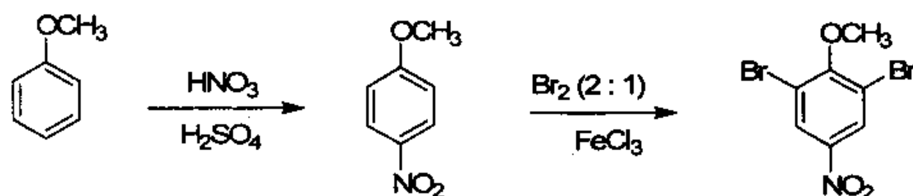
o)


Br
Br
NO2

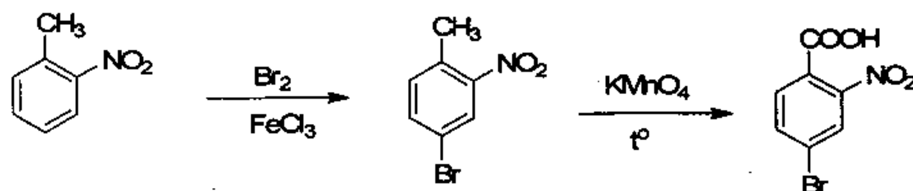


4.11. Đề xuất quy trình điều chế các chất sau đây, sử dụng thêm các hóa chất tự chọn khác:

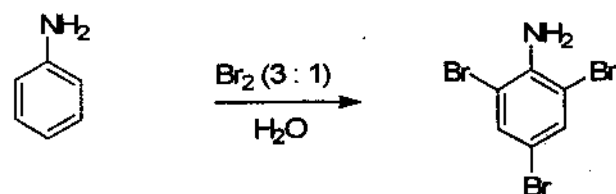
a) 2,6-dibromo-4-nitroanisole từ anisole



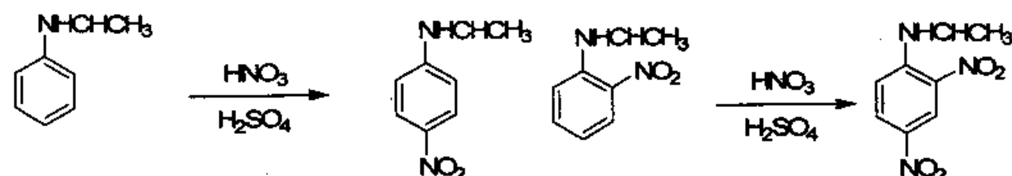
b) 4-bromo-2-nitrobenzoic acid từ *o*-nitrotoluene



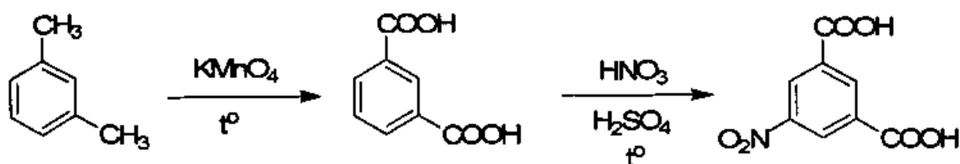
c) 2,4,6-tribromoaniline từ aniline



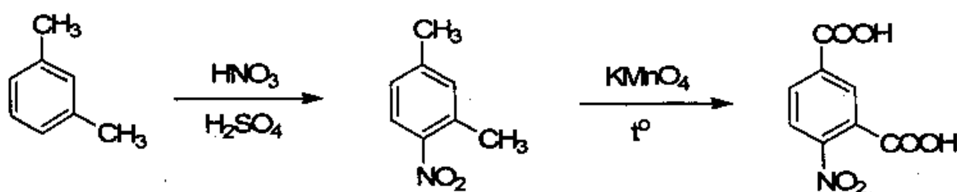
d) 2,4-dinitroacetanilide từ acetanilide



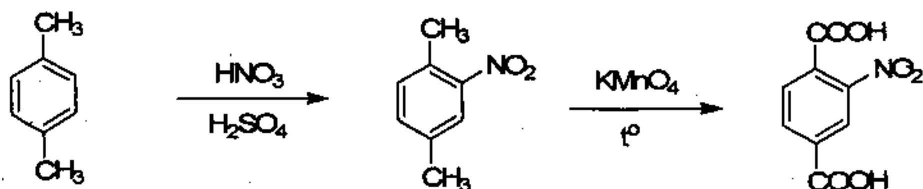
e) 5-nitroisophthalic acid từ *m*-xylene



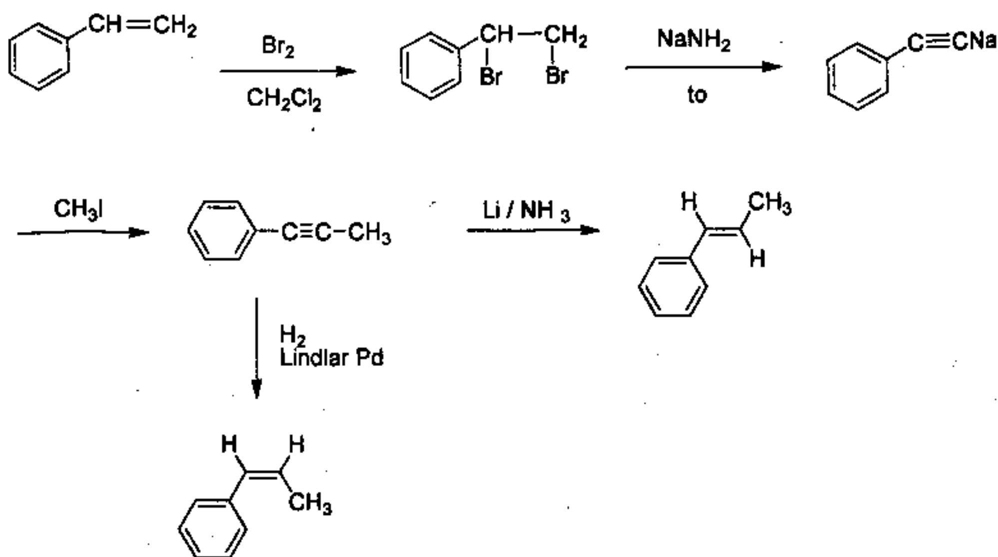
f) 4-nitroisophthalic acid từ *m*-xylene



g) 2-nitroterephthalic acid từ *p*-xylene



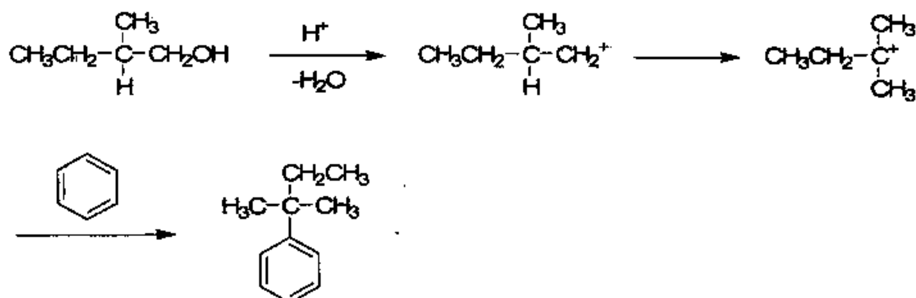
h) (*E*)-1-phenylpropene và (*Z*)-1-phenylpropene từ styrene



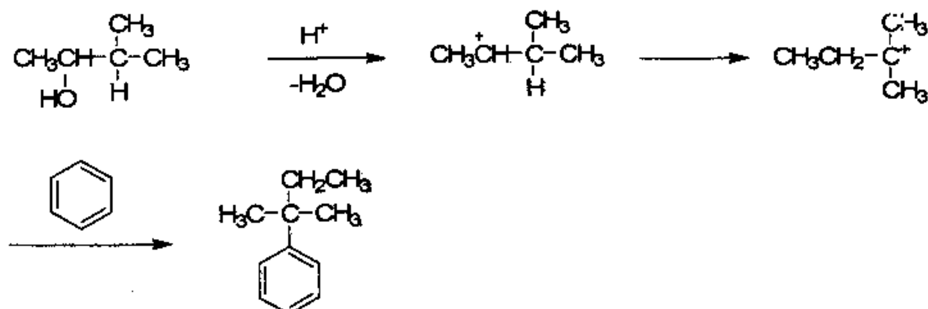
4.12. Khi thực hiện phản ứng alkyl hóa benzene với các tác nhân sau đây, có mặt xúc tác acid, đều thu được cùng một sản phẩm như nhau. Giải thích hiện tượng này:

- Trong tất cả các trường hợp này, carbocation trung gian đều có khả năng chuyển vị thành cation *tert*-pentyl bền hơn, nên cùng hình thành sản phẩm chủ yếu là *tert*-pentylbenzene.

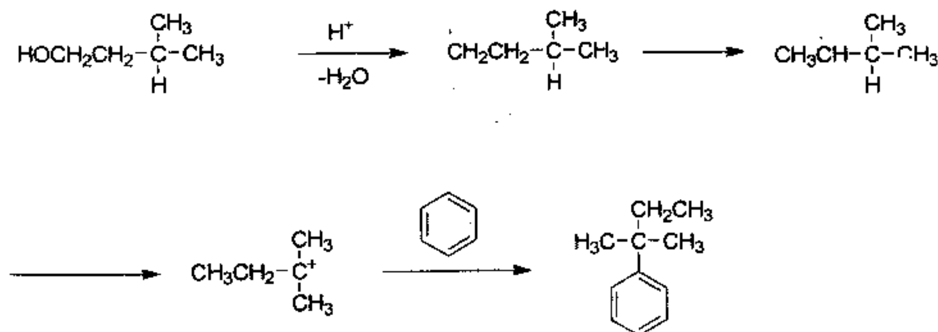
a) 2-methyl-1-butanol



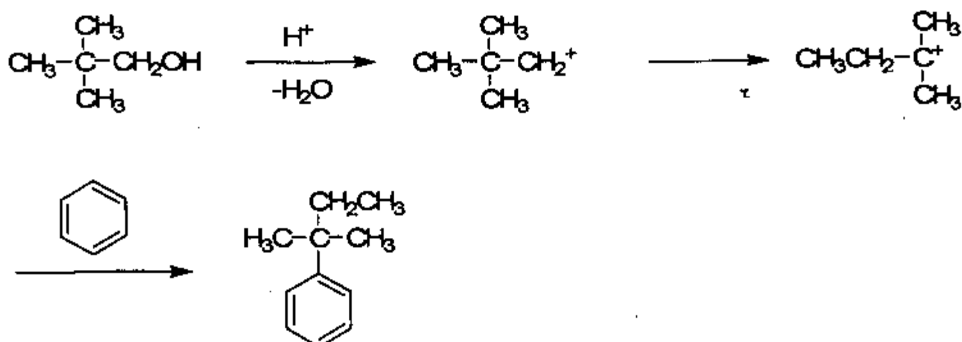
b) 3-methyl-2-butanol



c) 3-methyl-1-butanol



d) neopentyl alcohol

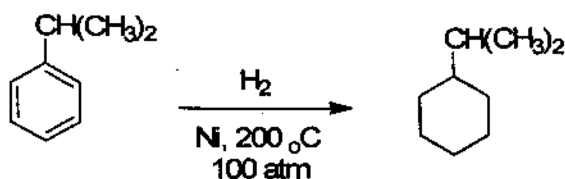


4.13. Xác định các sản phẩm chính từ phản ứng của isopropylbenzene với các chất sau đây:

a) H_2, có mặt xúc tác Ni ở nhiệt độ thường và áp suất thấp:

- Phản ứng hầu như không xảy ra đáng kể.

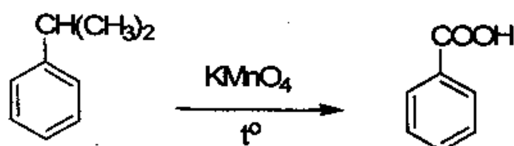
b) H_2, có mặt xúc tác Ni ở nhiệt độ trên 200 °C và áp suất trên 100 atm:



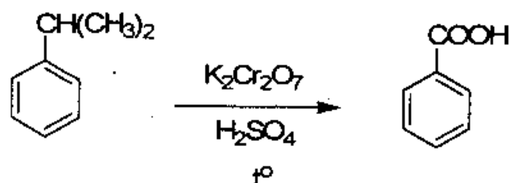
c) dung dịch $KMnO_4$ loãng ở nhiệt độ thường:

- Phản ứng hầu như không xảy ra đáng kể.

d) dung dịch $KMnO_4$ đậm đặc ở nhiệt độ cao:



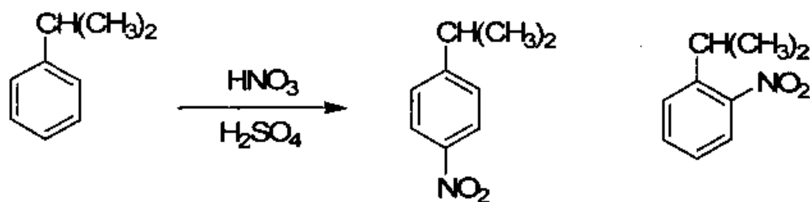
e) dung dịch $K_2Cr_2O_7$ trong H_2SO_4 đậm đặc ở nhiệt độ cao:

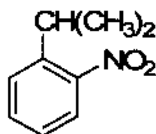


f) dung dịch NaOH loãng ở nhiệt độ cao:
- Phản ứng hầu như không xảy ra đáng kể.

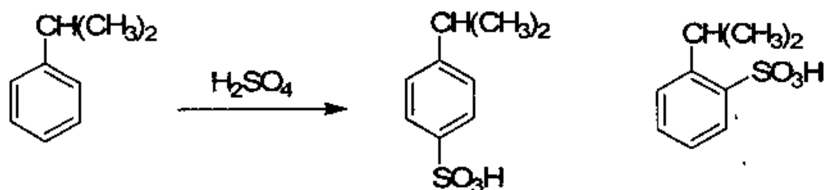
g) dung dịch HCl đậm đặc ở nhiệt độ cao:
- Phản ứng hầu như không xảy ra đáng kể.

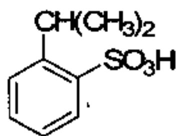
h) hỗn hợp HNO_3 và H_2SO_4 đậm đặc:



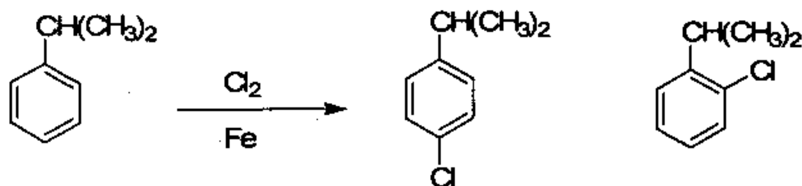


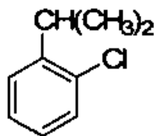
i) H_2SO_4 đậm đặc:



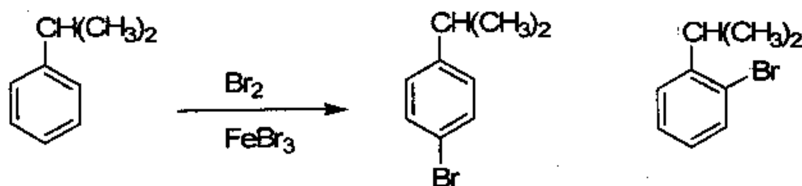


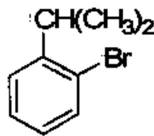
j) Cl_2 có mặt bột Fe:





k) Br_2 có mặt xúc tác $FeBr_3$:

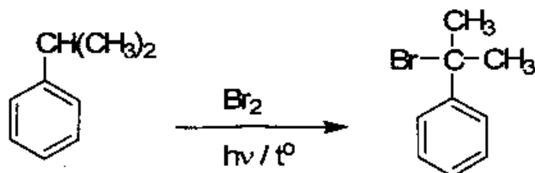




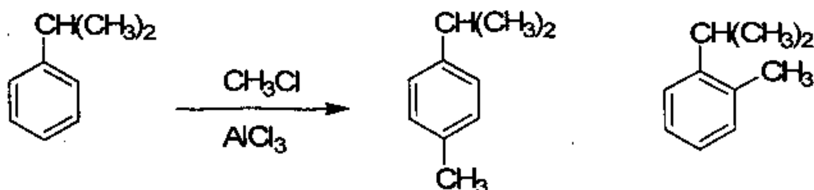
l) I_2 có mặt bột Fe:

- Phản ứng hầu như không xảy ra đáng kể.

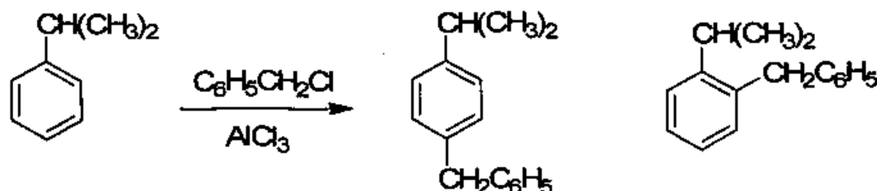
m) Br_2 ở nhiệt độ cao hoặc có mặt ánh sáng tử ngoại:



n) CH_3Cl, có mặt xúc tác $AlCl_3$:



o) $C_6H_5CH_2Cl$, có mặt xúc tác $AlCl_3$:

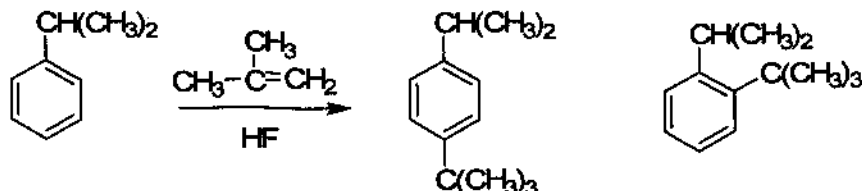


- Đồng phân *ortho-* chiếm tỷ lệ rất thấp do hiệu ứng không gian.

p) C_6H_5Cl, có mặt xúc tác $AlCl_3$:

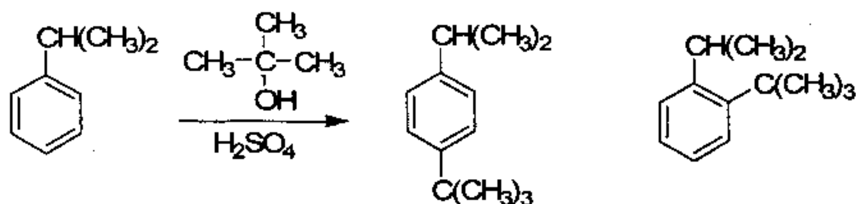
- Phản ứng hầu như không xảy ra đáng kể.

q) isobutylene, có mặt xúc tác HF:



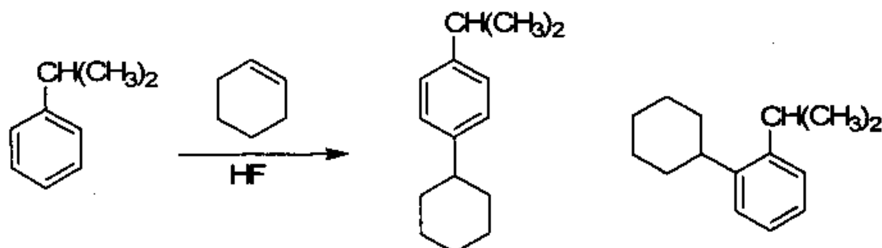
- Đồng phân *ortho-* chiếm tỷ lệ rất thấp do hiệu ứng không gian.

r) *tert*-butyl alcohol, có mặt xúc tác H_2SO_4:



- Đồng phân *ortho-* chiếm tỷ lệ rất thấp do hiệu ứng không gian.

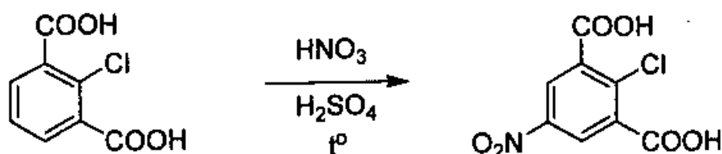
s) cyclohexene, có mặt xúc tác HF:



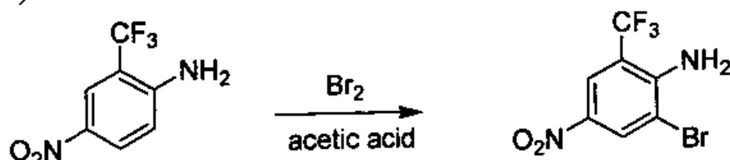
- Đồng phân *ortho-* chiếm tỷ lệ rất thấp do hiệu ứng không gian.

4.14. Khi thực hiện các phản ứng sau đây trong phòng thí nghiệm, các nhà hóa học đã thu được chủ yếu một sản phẩm với hiệu suất cao. Xác định các sản phẩm đó:

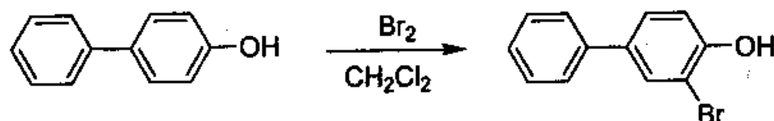
a)



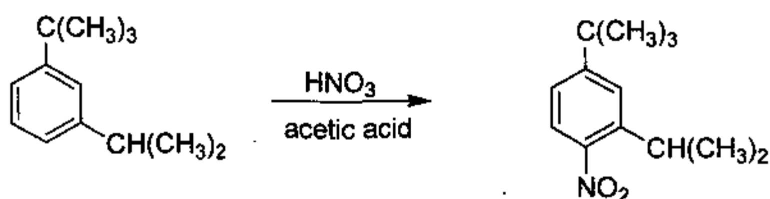
b)



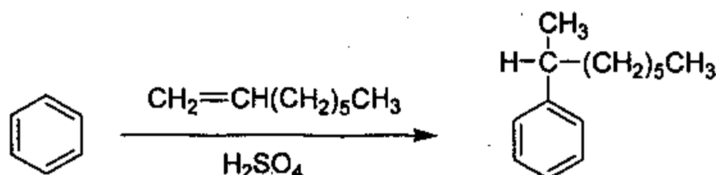
c)



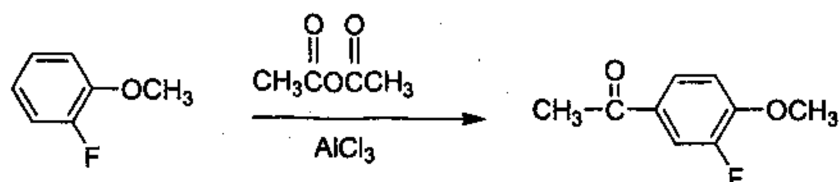
d)


C(CH3)3
CH(CH3)2
HNO3
acetic acid
C(CH3)3
CH(CH3)2
NO2

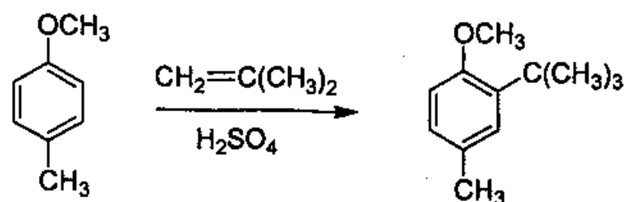
e)


CH2=CH(CH2)5CH3
H2SO4
CH3
H–C–(CH2)5CH3

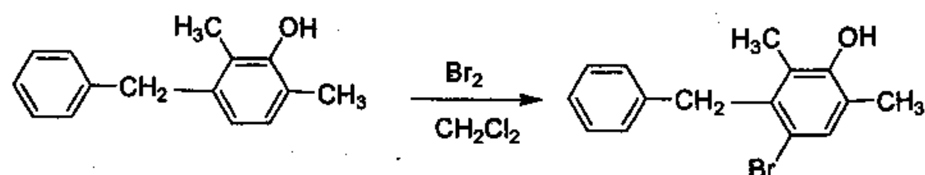
f)


OCH3
F
CH3COCCH3
AlCl3
CH3–C
OCH3
F

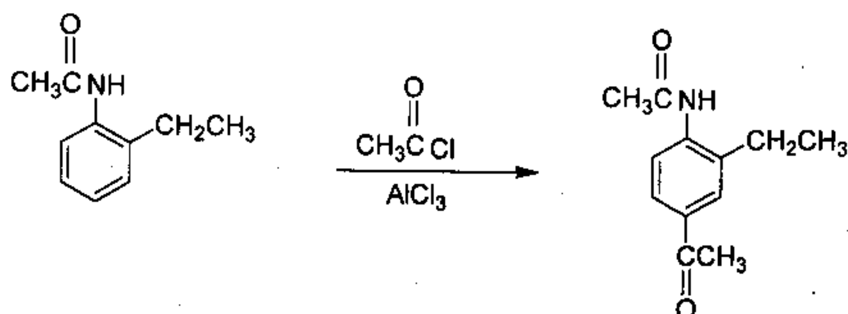
g)


OCH3
CH3
CH2=C(CH3)2
H2SO4
OCH3
C(CH3)3
CH3

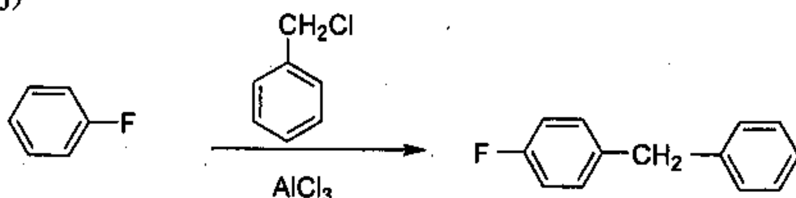
h)


H3C
OH
CH2
CH3
Br2
CH2Cl2
H3C
OH
CH2
CH3
Br

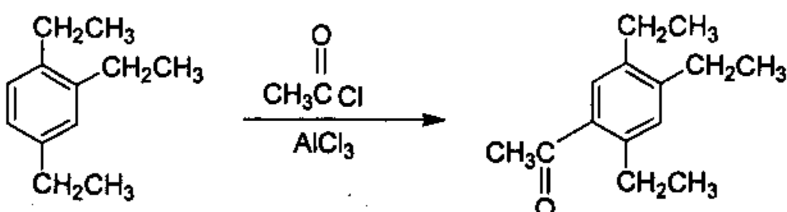
i)



j)

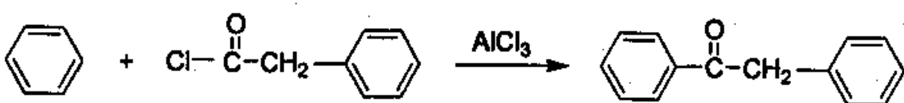


k)

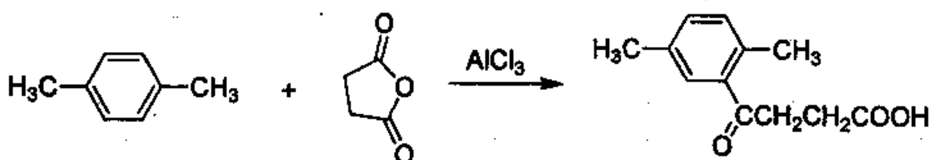


4.15. Các hợp chất sau đây được tổng hợp từ phản ứng giữa những hợp chất acyl chloride hoặc acid anhydride nào với hợp chất thơm tương ứng trong quy trình acyl hóa theo Friedel-Crafts:

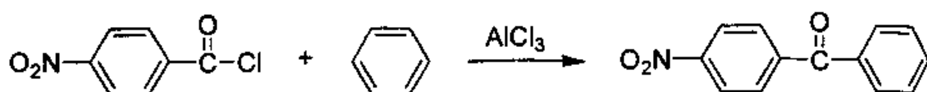
a)



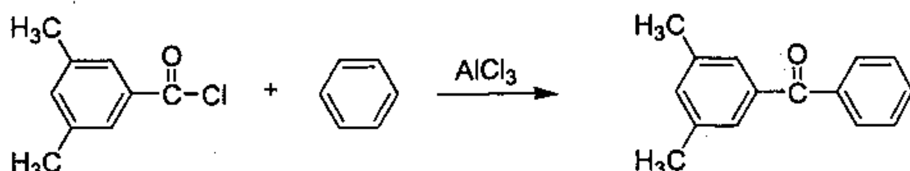
b)



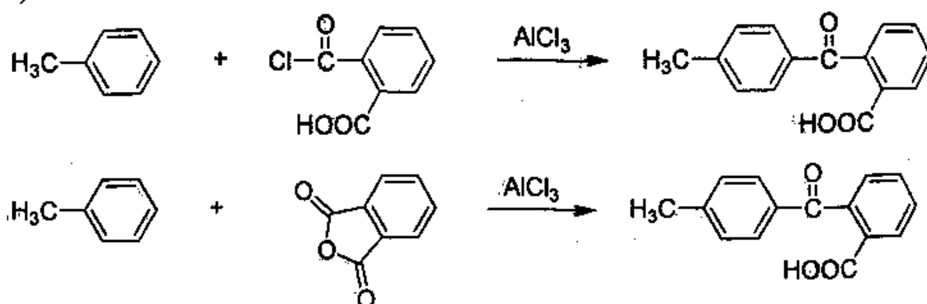
c)



d)



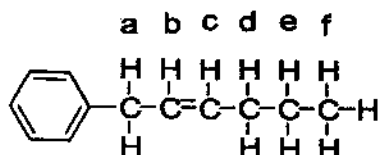
e)



4.16. So sánh khả năng tham gia phản ứng của các nguyên tử hydrogen trên mạch nhánh của nhân thơm khi xử lý các hợp chất sau đây với Br_2 có mặt ánh sáng tử ngoại, nhiệt độ hoặc các tác nhân sinh gốc tự do khác:

- Phản ứng thế nguyên tử hydrogen trên mạch nhánh của nhân thơm bằng nguyên tử Br xảy ra theo cơ chế gốc tự do. Trong đó, quá trình tách nguyên tử hydrogen nào sinh ra gốc tự do bền nhất sẽ xảy ra dễ dàng nhất. Như vậy, nguyên tử hydrogen benzylic và allylic sẽ có khả năng tham gia phản ứng tốt nhất, do gốc tự do họ benzyl và allyl bền nhất. Tiếp theo là các nguyên tử hydrogen ở nguyên tử carbon bậc ba, bậc hai, và bậc một. Nguyên tử hydrogen vinylic có khả năng tham gia phản ứng thế kém nhất, do gốc tự do họ vinyl kém bền nhất.

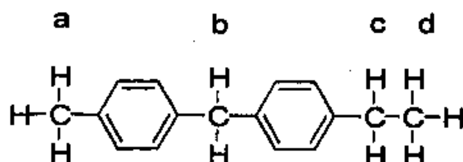
a)



- Trật tự tham gia phản ứng thế của các nguyên tử hydrogen bằng Br được sắp xếp theo trật tự sau:

a > d > e > f > b ~ c

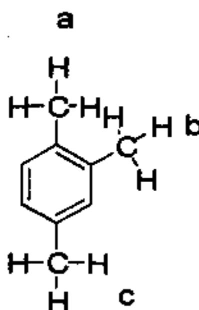
b)



- Trật tự tham gia phản ứng thế của các nguyên tử hydrogen bằng Br được sắp xếp theo trật tự sau:

b > c > a > d

c)



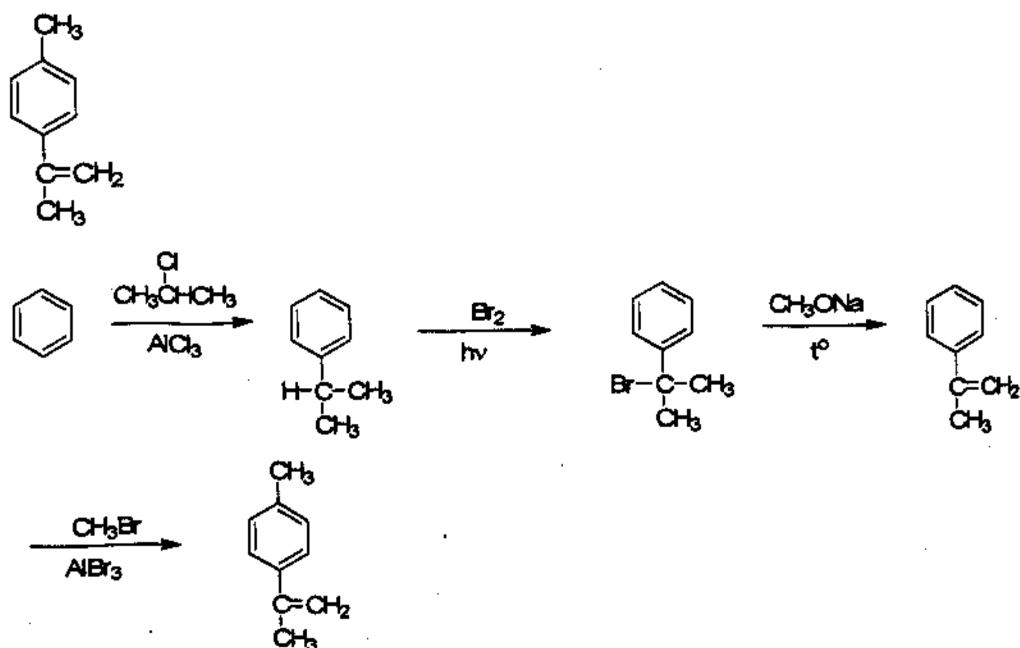
- Trật tự tham gia phản ứng thế của các nguyên tử hydrogen bằng Br được sắp xếp theo trật tự sau:

a > b ~ c

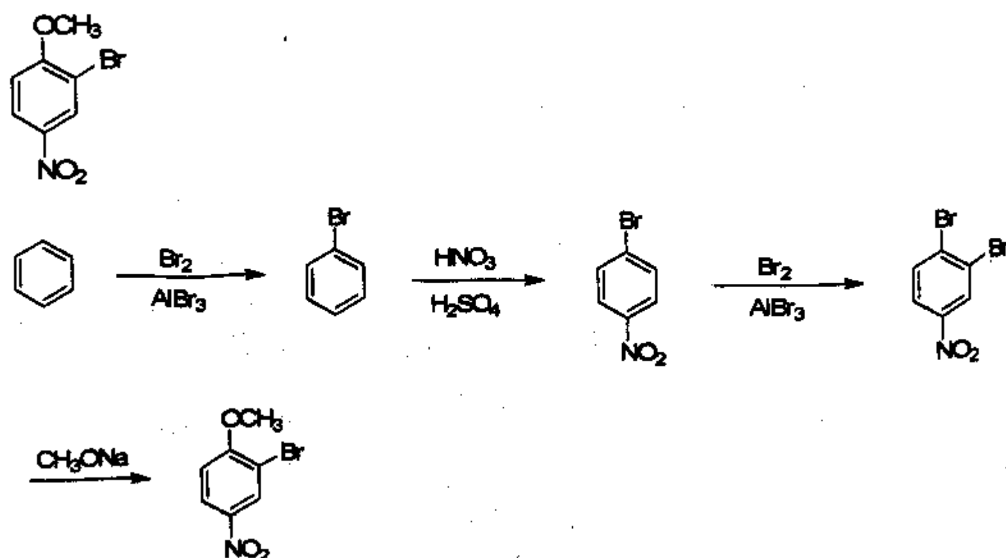
Trong trường hợp này, việc tách nguyên tử hydrogen ở vị trí a sẽ tạo thành gốc tự do bền nhất nhờ tác dụng của hiệu ứng siêu liên hợp của cả hai nhóm $-CH_3$ ở vị trí b và c. Trong khi đó, việc tách nguyên tử hydrogen ở vị trí b hoặc c sẽ tạo thành gốc tự do kém bền hơn, do chỉ chịu tác dụng của hiệu ứng siêu liên hợp từ một nhóm $-CH_3$.

4.17. Chỉ được sử dụng benzene, isopropyl chloride, Br_2, CH_3ONa, CH_3Br, $AlCl_3$, $AlBr_3$, HNO_3, H_2SO_4, Zn, HCl, CH_3COCl, $(CH_3)_2CHCOCl$, và H_2O, hãy điều chế các chất sau đây:

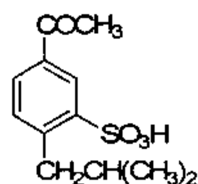
a)

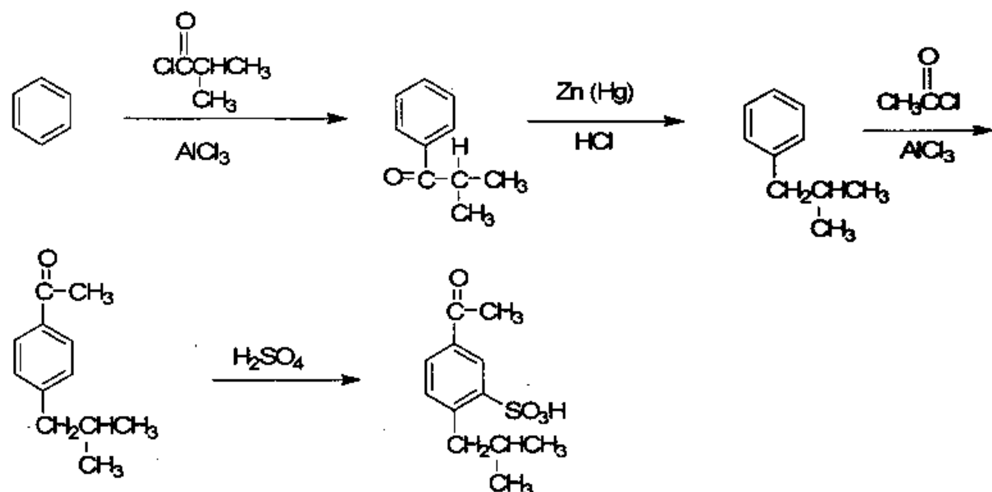

CH3
C=CH2
CH3
Cl
CH3CHCH3
AlCl3
H-C-CH3
CH3
Br2
hv
Br-C-CH3
CH3
CH3ONa
t°
C=CH2
CH3
CH3Br
AlBr3
CH3
C=CH2
CH3

b)

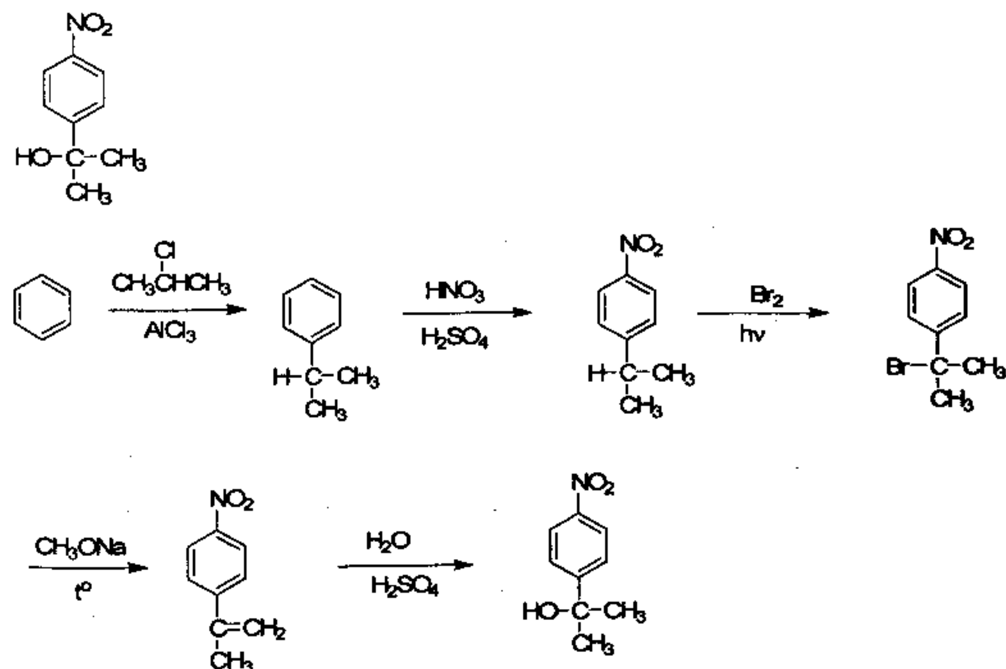

OCH3
Br
NO2
Br2
AlBr3
Br
HNO3
H2SO4
Br
NO2
Br2
AlBr3
Br
Br
NO2
CH3ONa
OCH3
Br
NO2

c)


COCH3
SO3H
CH2CH(CH3)2

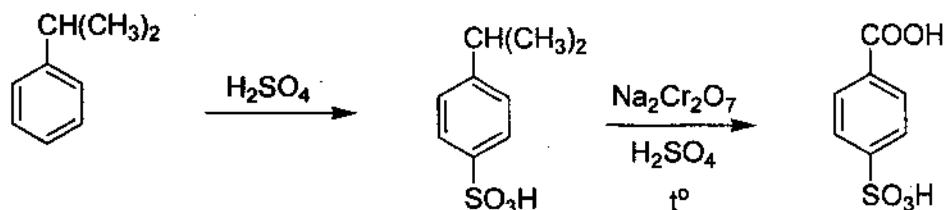

O
ClCCHCH3
CH3
AlCl3
H
O=C–C–CH3
CH3
Zn (Hg)
HCl
CH2CHCH3
CH3
O
CH3CCl
AlCl3
O
C–CH3
CH2CHCH3
CH3
H2SO4
O
C–CH3
SO3H
CH2CHCH3
CH3

d)

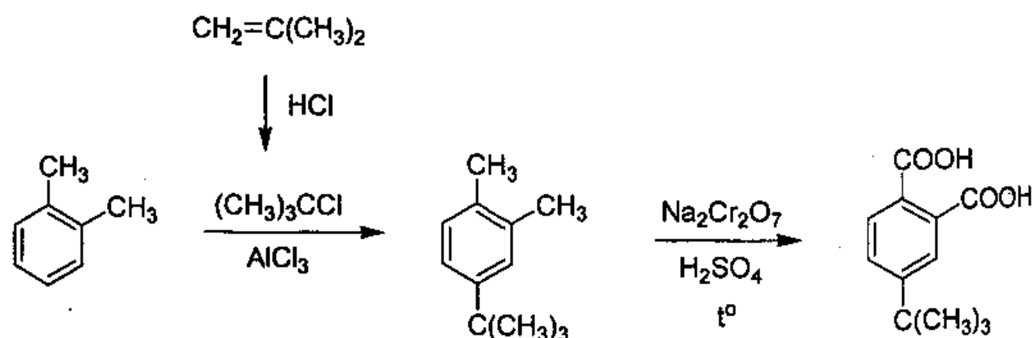

NO2
HO–C–CH3
CH3
Cl
CH3CHCH3
AlCl3
H–C–CH3
CH3
HNO3
H2SO4
NO2
H–C–CH3
CH3
Br2
hv
NO2
Br–C–CH3
CH3
CH3ONa
t°
NO2
C=CH2
CH3
H2O
H2SO4
NO2
HO–C–CH3
CH3

4.18. Chỉ được sử dụng thêm H_2SO_4, H_2O, $Na_2Cr_2O_7$, $AlCl_3$, $CH_3CH_2CH_2Cl$, Zn, Hg, HCl khí và lỏng, CH_3COCl, HNO_3, H_3PO_4, SO_2Cl, succinic anhydride, và isobutylene, hãy thực hiện các quá trình điều chế sau đây:

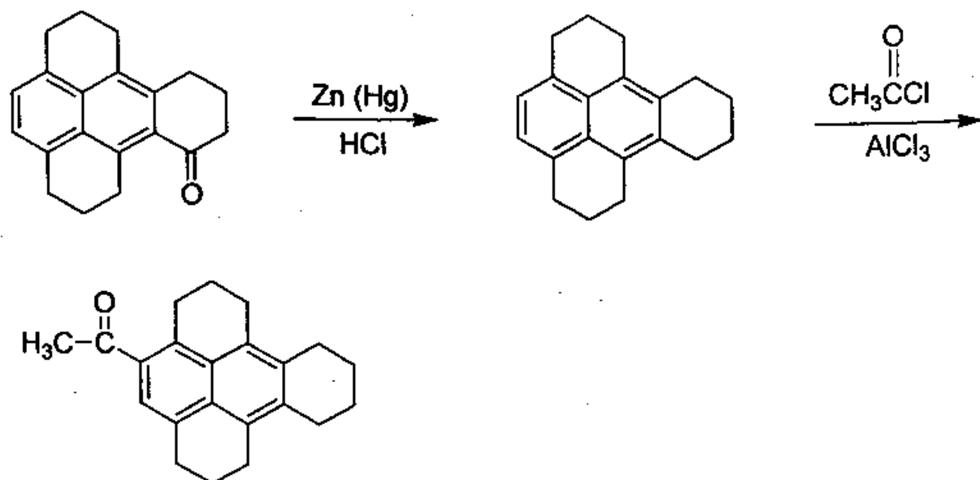
a)



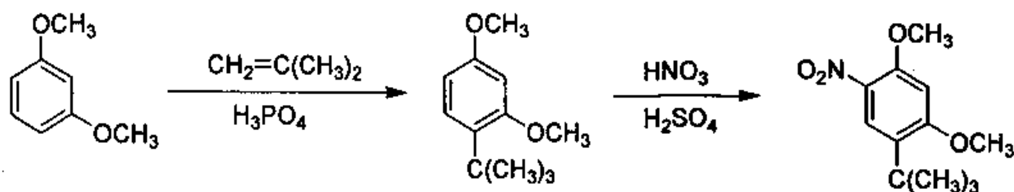
b)



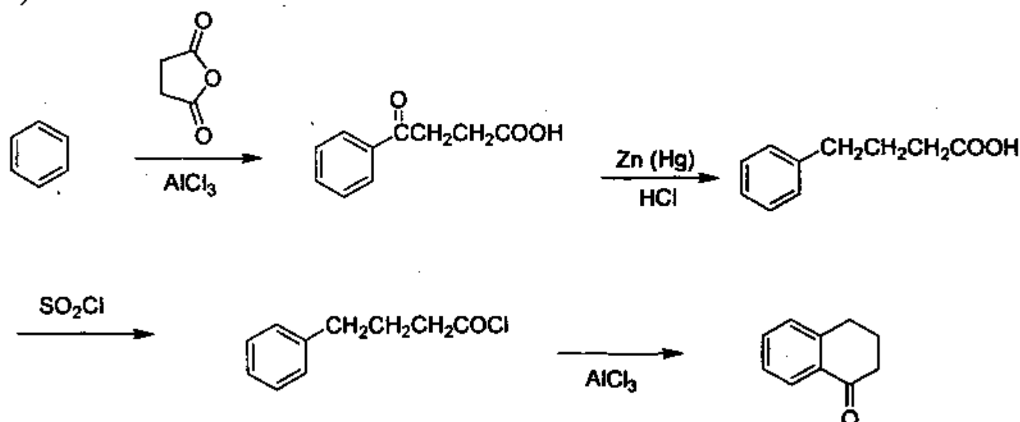
c)



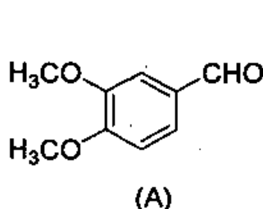
d)



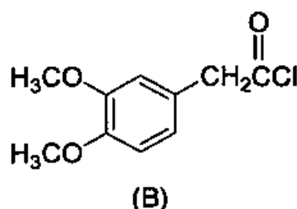
e)



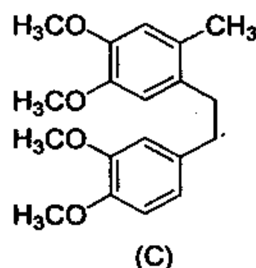
4.19. Xét ba hợp chất (A), (B) và (C) sau đây:



(A)



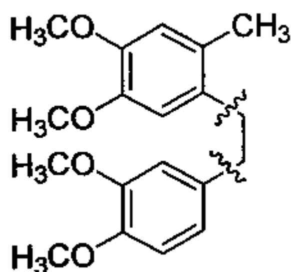
(B)



(C)

- Chỉ sử dụng các hợp chất (A) và (B) cùng các chất vô cơ tự chọn khác, hãy đề xuất quy trình tổng hợp ra hợp chất (C) từ (A) và (B), và quy trình không nhiều hơn ba giai đoạn:

- Bằng cách phân tích cấu trúc hợp chất (C), có thể thấy (C) được hình thành từ hai phần khác nhau:



- Để hình thành các liên kết carbon-carbon, có thể sử dụng phản ứng acyl hóa để liên kết hai phần phân tử, sau đó sử dụng phản ứng khử nhóm carbonyl thành hợp chất alkane tương ứng.

- Dựa vào nguồn nguyên liệu ban đầu là (A) và (B), có thể đề xuất quy trình như sau:

H3CO, H3CO, CH_2CCl (O)

$AlCl_3$

H3CO, H3CO, CH3, O

H3CO, H3CO, CH3

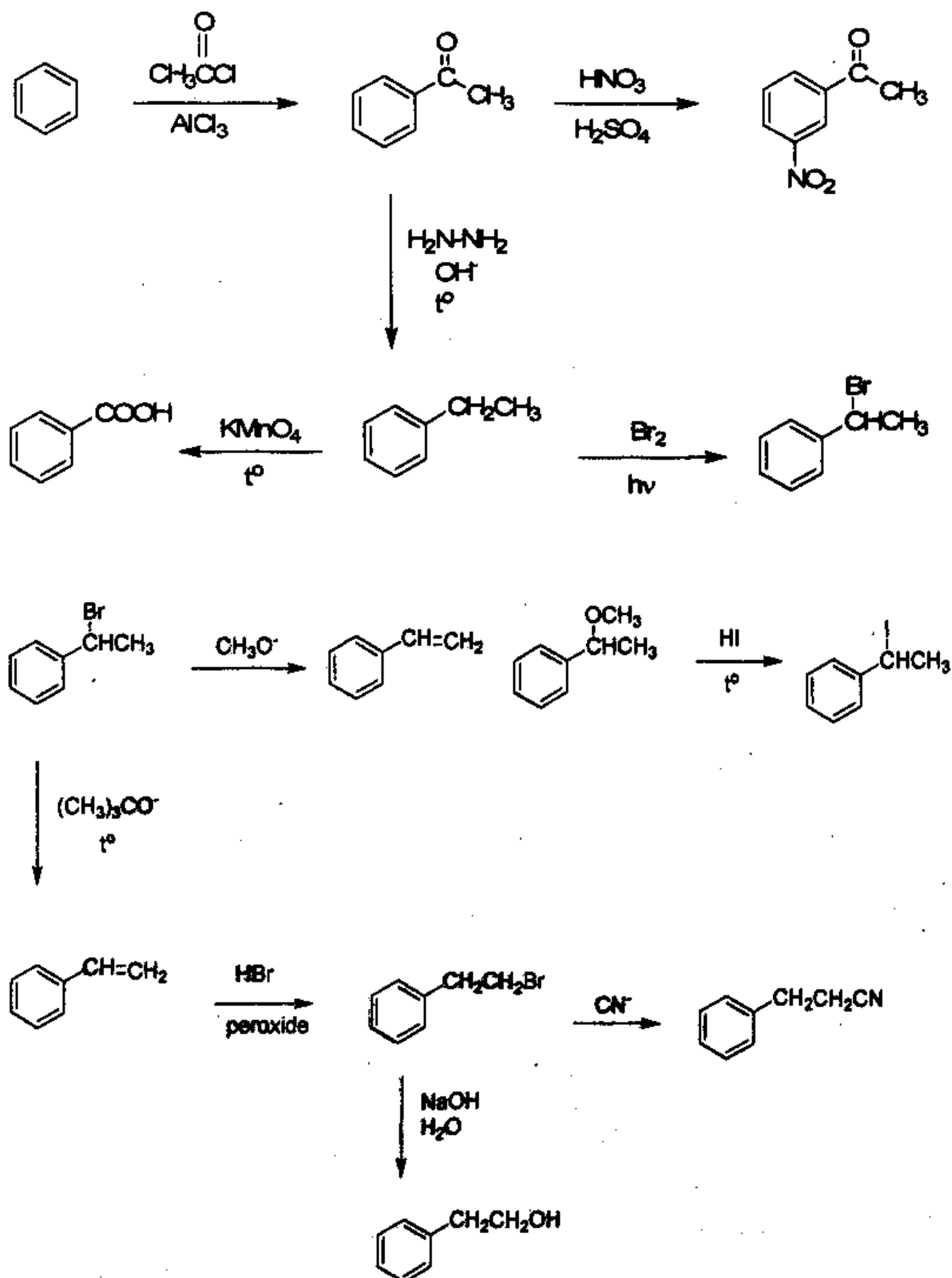
Zn(Hg) / HCl

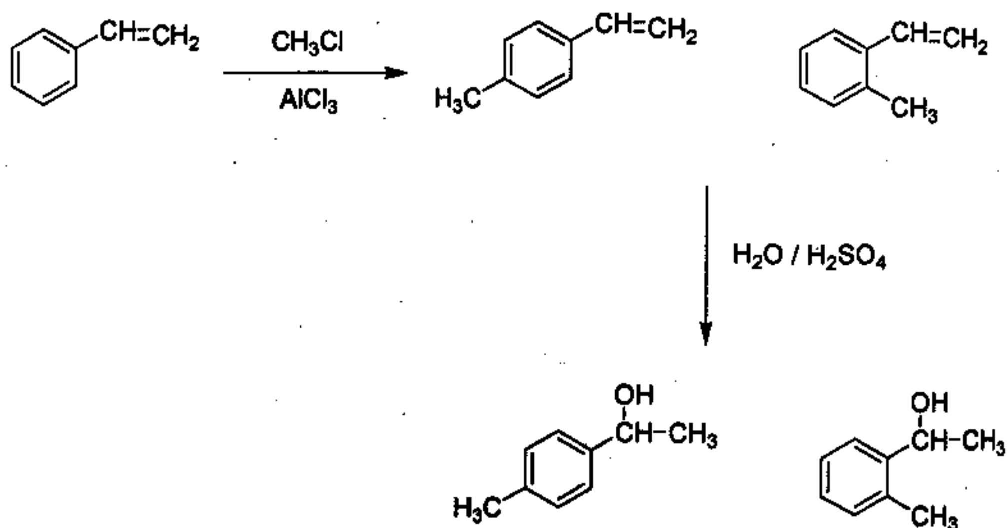
Zn(Hg) / HCl

H3CO, H3CO, CHO

H3CO, H3CO, CH3

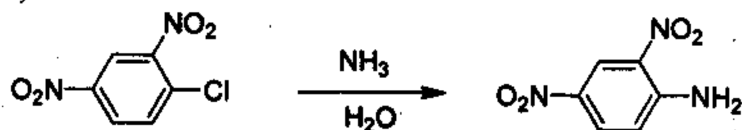
4.20. Hoàn thành chuỗi phản ứng sau đây:



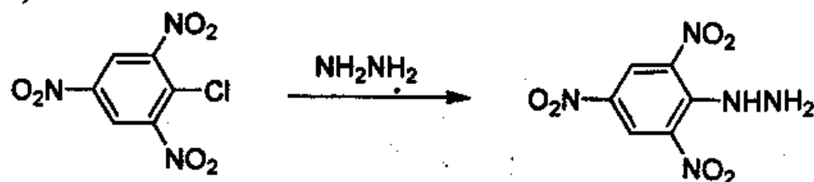


4.21. Hoàn thành các phản ứng sau đây:

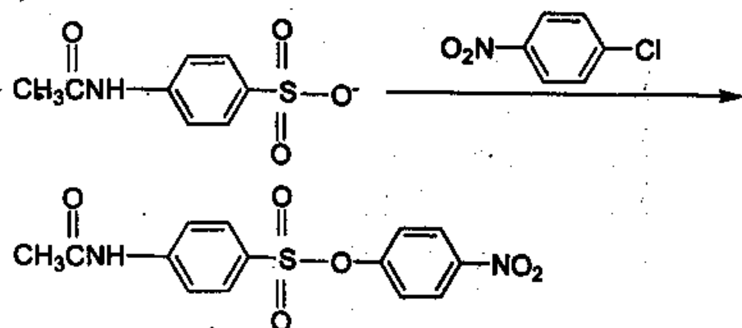
a)



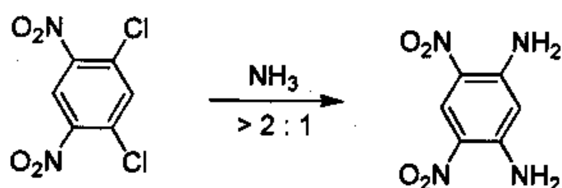
b)



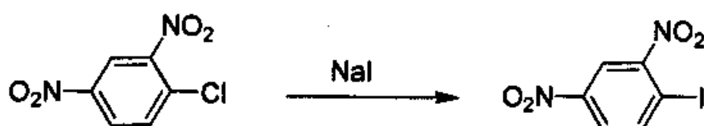
c)



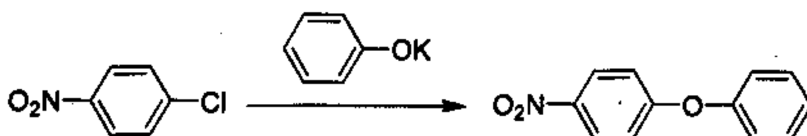
d)



e)

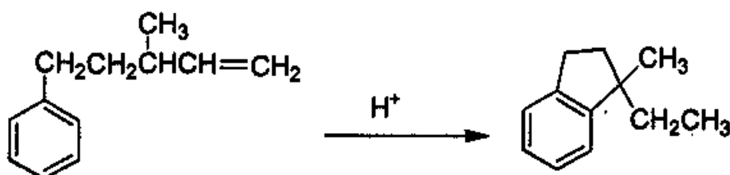


f)

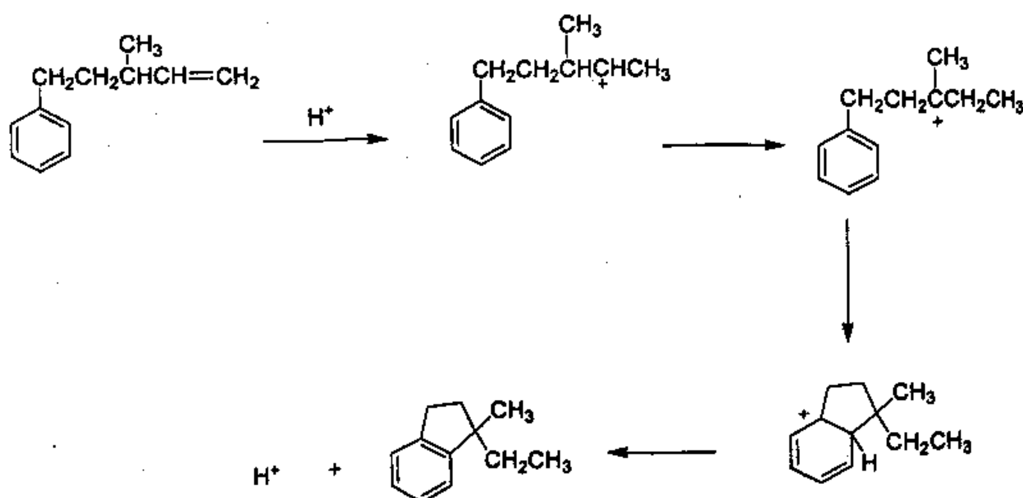


4.22. Giải thích cơ chế hình thành các sản phẩm sau đây:

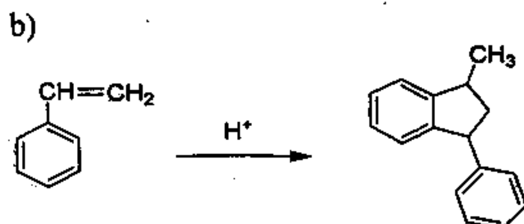
a)



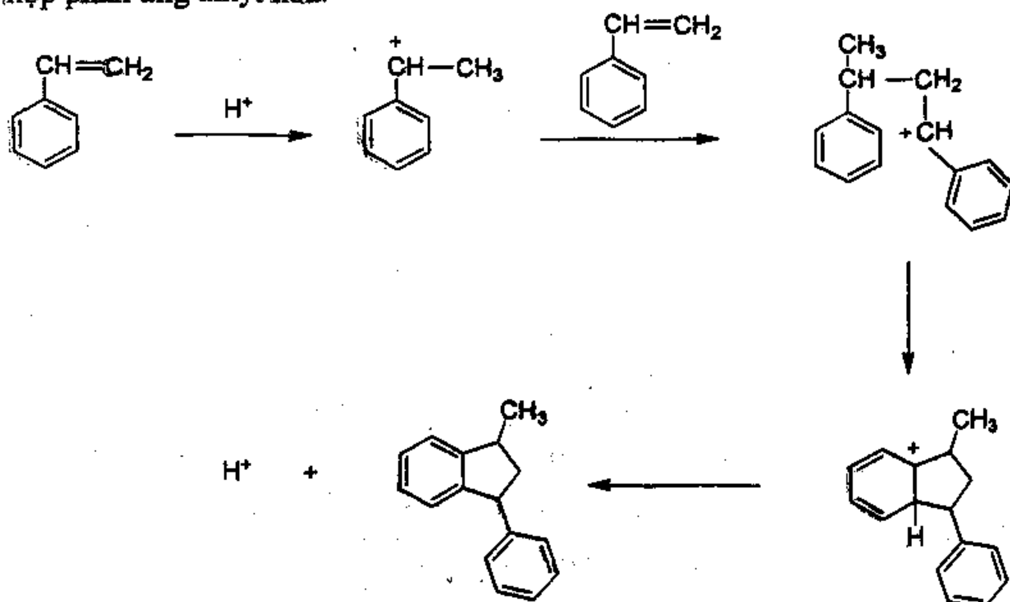
- Phản ứng đi qua giai đoạn tạo carbocation trung gian, sau đó cation này tấn công vào nhân thơm theo cơ chế phản ứng thế ái điện tử thông thường, tương tự như phản ứng alkyl hóa. Do cả phần cation và phần nhân thơm đều cùng nằm trong một phân tử, nên phản ứng hình thành sản phẩm dạng đóng vòng nội phân tử:



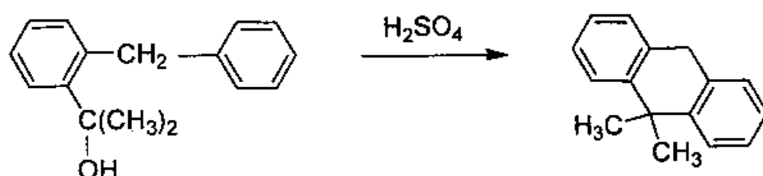
b)



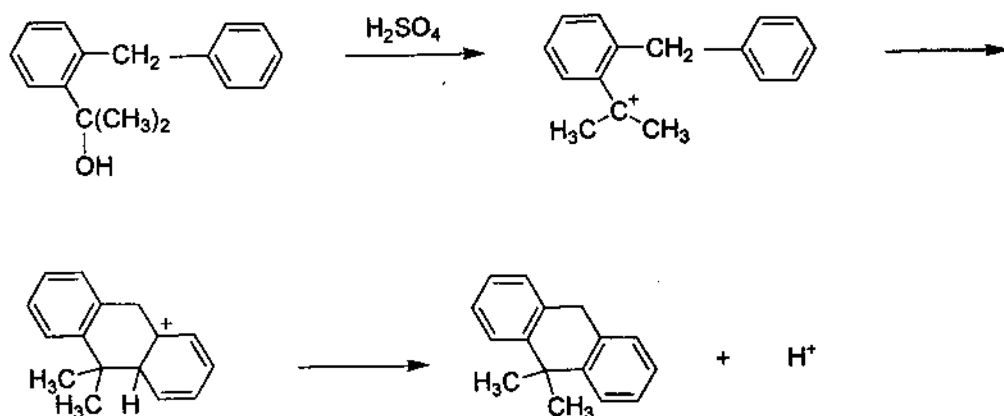
- Phản ứng đi qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian, cation này tấn công vào liên kết đôi C=C của styrene để hình thành cation dạng dimer từ styrene. Cation này sau đó tấn công vào nhân thơm tương tự như trường hợp phản ứng alkyl hóa:



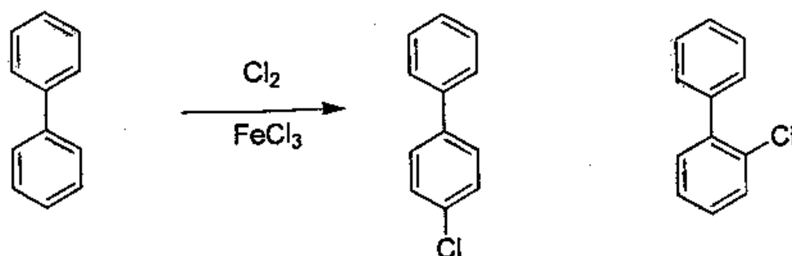
c)



- Dưới tác dụng của H_2SO_4, một phân tử nước tách ra, hình thành carbocation trung gian. Sau đó, tương tự như các trường hợp nói trên, cation này tấn công vào nhân thơm thích hợp theo cơ chế phản ứng thế ái điện tử thông thường:

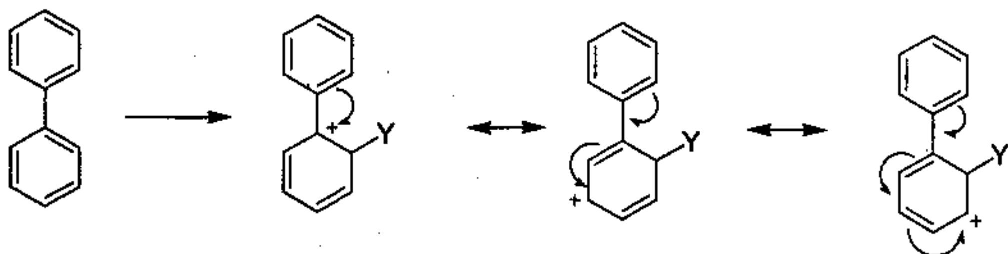


4.23. Sử dụng công thức cộng hưởng, giải thích tại sao nhóm thế phenyl là nhóm định hướng *ortho* và *para* trong phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm, ví dụ phản ứng halogen hóa với xúc tác Lewis acid:

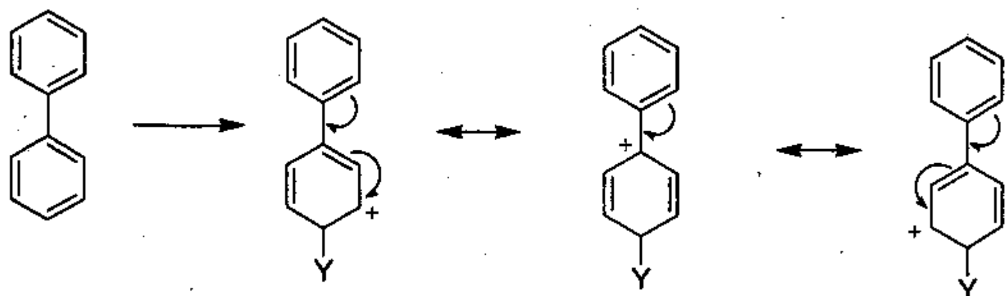


- Tương tự như các phản ứng thế ái điện tử thông thường khác, phản ứng đi qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian (phức σ). Sản phẩm của phản ứng thế sẽ đi theo hướng tạo thành cation trung gian bền nhất. Xét các cation hình thành khi phản ứng thế vào các vị trí *ortho, para,* và *meta* trên nhân thơm, sẽ xác định được cation bền tương ứng với phản ứng thế vào các vị trí khác nhau trên nhân thơm.

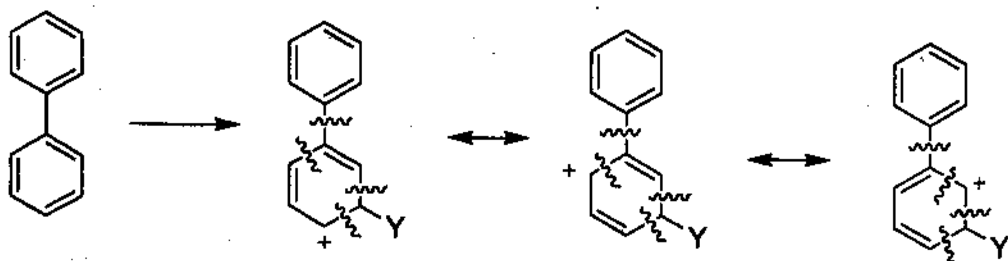
- Phản ứng thế vào vị trí *ortho,* hình thành cation bền nhờ tác dụng của hiệu ứng liên hợp từ nhóm phenyl đến các trung tâm tích điện dương:



- Phản ứng thế vào vị trí *para,* hình thành cation bền nhờ tác dụng của hiệu ứng liên hợp từ nhóm phenyl đến các trung tâm tích điện dương:

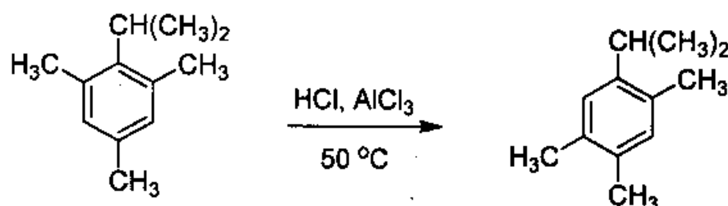


- Phản ứng thế vào vị trí *meta* tạo thành cation kém bền hơn, do hệ liên hợp từ nhóm phenyl đến trung tâm tích điện dương không còn liên tục do có hai liên kết σ - σ kề nhau:

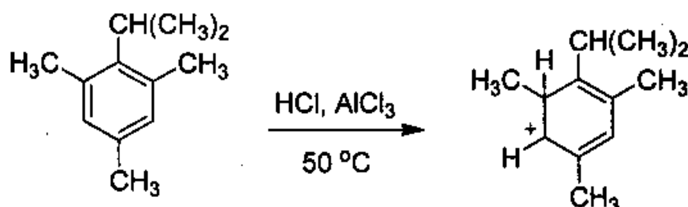


- Do đó, nhóm phenyl sẽ định hướng nhóm thế thứ hai vào vị trí *ortho* và *para*.

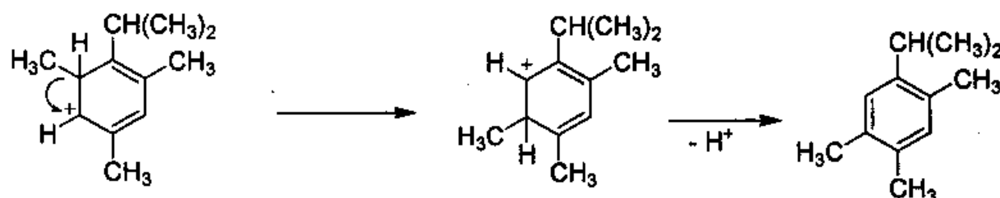
4.24. Khi xử lý 2-isopropyl-1,3,5-trimethylbenzene với $AlCl_3$ có mặt vết HCl ở 50 °C, sau khoảng 4 h, sẽ thu được chủ yếu là 1-isopropyl-2,4,5-trimethylbenzene. Giải thích hiện tượng này:



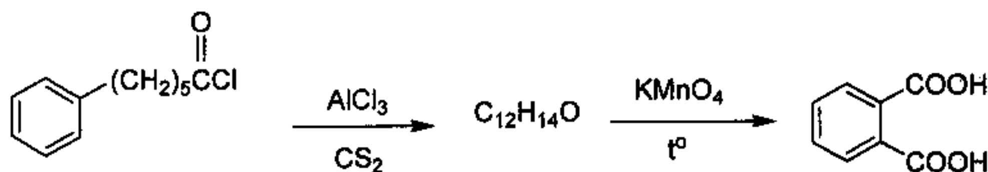
- Khi có mặt xúc tác Lewis acid là $AlCl_3$, tác nhân H^+ sẽ tấn công vào nhân thơm theo cơ chế thế ái điện tử thông thường, tạo thành carbocation trung gian (phức σ):



- Cation trung gian này bậc hai, sẽ có khả năng chuyển vị nhóm $-CH_3$ thành cation bền hơn, do giải phóng được tương tác không gian giữa nhóm isopropyl và một trong hai nhóm $-CH_3$, từ đó hình thành sản phẩm 1-isopropyl-2,4,5-trimethylbenzene:

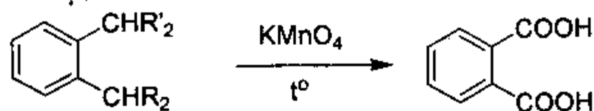


4.25. Khi dung dịch loãng của 6-phenylhexanoyl chloride trong dung môi carbon disulfide (CS_2) được thêm từng giọt vào hệ huyền phù của $AlCl_3$ trong cùng dung môi nói trên, sẽ thu được hợp chất (A) có công thức phân tử là $C_{12}H_{14}O$. Thực hiện phản ứng giữa hợp chất (A) với $KMnO_4$ đậm đặc ở nhiệt độ cao, sẽ thu được benzene-1,2-dicarboxylic acid:

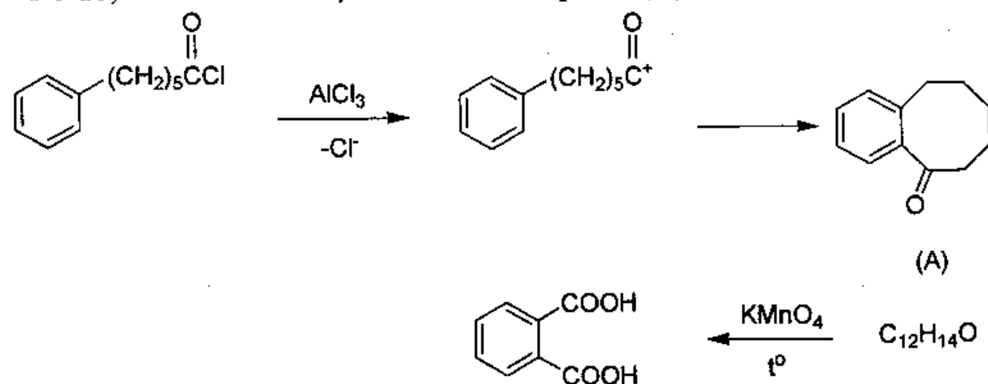


Xác định công thức cấu tạo của hợp chất (A):

- Hợp chất (A) khi tham gia phản ứng oxy hóa với $KMnO_4$ đậm đặc ở nhiệt độ cao, thu được benzene-1,2-dicarboxylic acid. Như vậy (A) phải chứa hai gốc alkyl có hydrogen ở carbon α hoặc nhóm C = O liên kết với nhân thơm. Ví dụ:

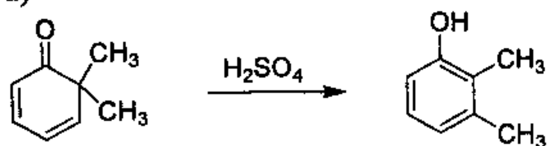


- Do đó, có thể đề xuất sự hình thành sản phẩm (A) như sau:

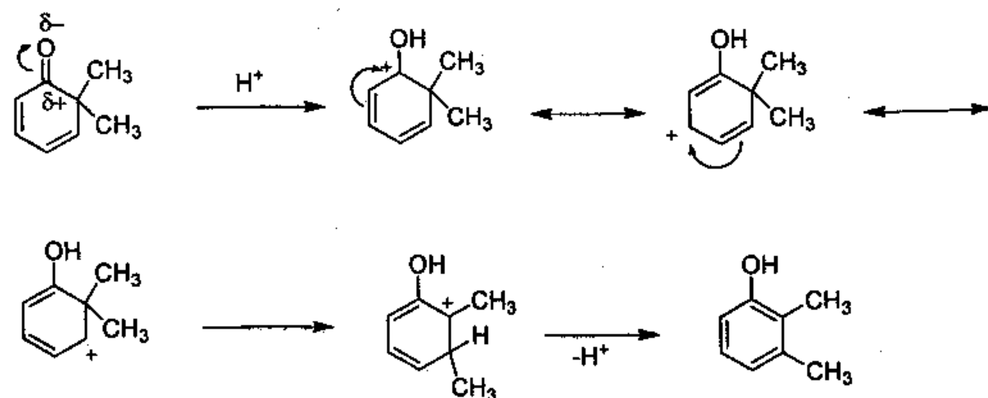


4.26. Giải thích cơ chế hình thành các sản phẩm sau đây:

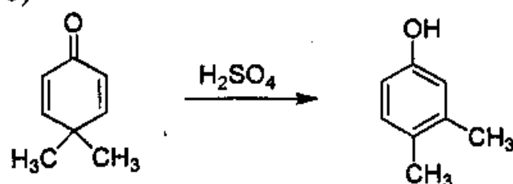
a)



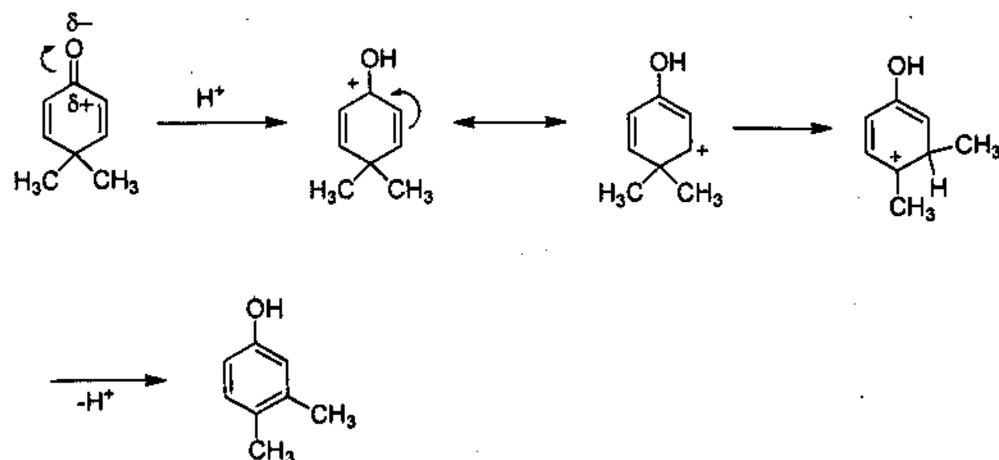
- Phản ứng đi qua giai đoạn hình thành cation trung gian, có khả năng chuyển vị thành cation bậc ba bền hơn:



b)



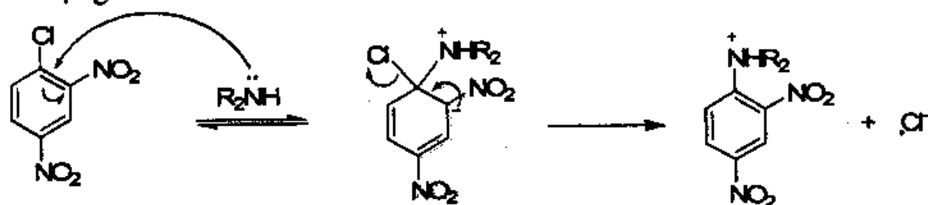
- Cũng tương tự như trên, phản ứng đi qua giai đoạn hình thành cation trung gian, có khả năng chuyển vị thành cation bậc ba bền hơn:



4.27. Giải thích tại sao hydroxide ion có thể sử dụng làm xúc tác cho phản ứng giữa một amine bậc hai như piperidine với 2,4-dinitroanisole; tuy nhiên lại không có ảnh hưởng đáng kể lên phản ứng giữa piperidine với 1-chloro-2,4-dinitrobenzene:

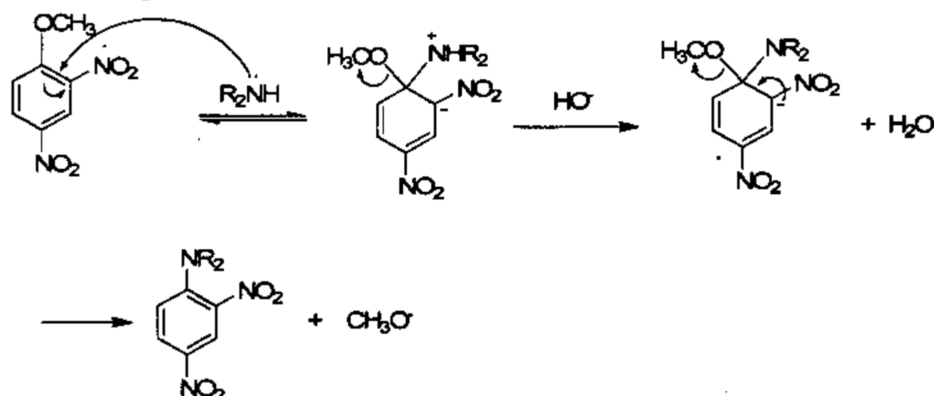
- Các phản ứng này xảy ra theo cơ chế thế ái nhân vào nhân thơm chứa các nhóm thế hút điện tử mạnh ở vị trí *ortho* và *para* so với nhóm bị thế, xảy ra qua giai đoạn hình thành anion trung gian.

- Trong đó, nhóm chloro là nhóm thế dễ tách ra hơn so với nhóm ammonium, nên phản ứng hình thành sản phẩm thế ái nhân mà không cần sử dụng thêm xúc tác:



- Khác với trường hợp nói trên, nhóm methoxy khó bị tách ra hơn so với nhóm ammonium. Do đó, nếu không có xúc tác, nhóm ammonium bị tách ra từ anion trung gian, hình thành trở lại nguyên liệu ban đầu.

- Khi có mặt xúc tác là hydroxide anion, ion này chuyển hóa nhóm ammonium thành nhóm amino. Nhóm amino khó tách ra hơn so với nhóm methoxy, do đó nhóm methoxy được tách ra từ anion trung gian để hình thành sản phẩm thế:



NR2
NO2
NO2
+ CH3O-

4.28. Chỉ được sử dụng benzene, Cl_2, $FeCl_3$, HNO_3, H_2SO_4, Na, H_2O, NH_3, NaI, hãy đề xuất quy trình điều chế các chất sau đây:

NH2
NO2
NH3
t°
Cl2
FeCl3
Cl
HNO3
H2SO4
Cl
NO2
NaOH
H2O
t°
OH
NO2
HNO3
H2SO4
t°
(2:1)
CH3ONa
t°
I
NO2
NO2
NaI
t°
Cl
NO2
NO2
OCH3
NO2

4.29. Một dung dịch chứa 0.01 mole *tert*-butyl peroxide và một lượng dư ethylbenzene được chiếu xạ bằng ánh sáng tử ngoại trong một thời gian dài. Kết quả phân tích sắc ký khí cho thấy trong hỗn hợp sản phẩm có mặt khoảng 0.02 mole *tert*-butyl alcohol. Chưng cất ở điều kiện thích hợp để loại bỏ alcohol và ethylbenzene dư, sẽ thu được một hỗn hợp bao gồm hai sản phẩm (A) (1g) và (B) (1g) – được phân riêng bằng phương pháp sắc ký thông thường.

Cả (A) và (B) đều có cùng công thức nguyên đơn giản nhất là C_8H_9, và có trọng lượng phân tử là 210. Hai chất này trơ đối với dung dịch $KMnO_4$ loãng và trơ với dung dịch Br_2 trong CCl_4.

Khi tiến hành thí nghiệm tương tự, trong đó cumene được sử dụng thay cho ethylbezene, chỉ thu được một sản phẩm duy nhất là (C) (2.2 g) thay vì hai sản phẩm (A) và (B) như trên. (C) có công thức nguyên đơn giản nhất là C_9H_{11}, và có trọng lượng phân tử là 238. Hợp chất (C) cũng trơ đối với dung dịch $KMnO_4$ loãng và trơ với dung dịch Br_2 trong CCl_4.

Đề xuất cấu trúc của các sản phẩm (A), (B) và (C) trong các thí nghiệm này:

- Các hợp chất (A), (B) và (C) trơ đối với dung dịch $KMnO_4$ loãng và trơ với dung dịch Br_2 trong CCl_4, nên không thể là các alkene, alkyne, hay alkadiene.

- Từ các công thức nguyên đơn giản nhất của (A), (B) và (C), có thể thấy (A) và (B) chứa các nhóm:

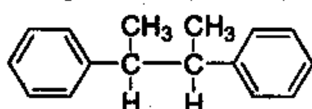


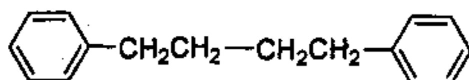
Và (C) chứa các nhóm:



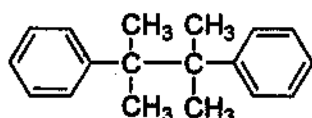
- Từ 0.01 mole *tert*-butyl peroxide, sau khi thực hiện phản ứng thế thu được 0.02 mole *tert*-butyl alcohol, và 0.01 mole của (A) + (B), do đó tỷ lệ phản ứng là 2 mole ethylbenzene : 1 mol peroxde.

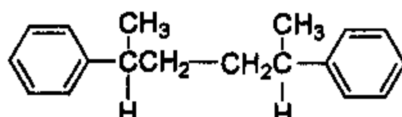
- Hợp chất (A) và (B) có thể có một trong hai cấu trúc:





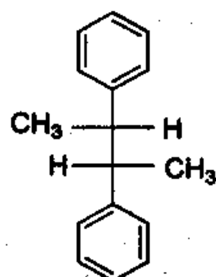
- Hợp chất (C) có thể có một trong hai cấu trúc:

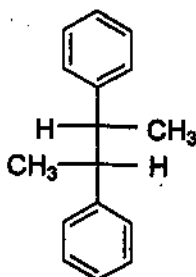


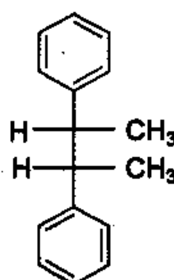


- Dưới tác dụng của peroxide có mặt ánh sáng tử ngoại, ethylbenzene chủ yếu hình thành gốc tự do $C_6H_5(CH_3)CH^{\cdot}$ và hầu như không hình thành gốc tự do $C_6H_5CH_2CH_2^{\cdot}$.

- Từ đó có thể dự đoán (A) và (B) là hỗn hợp *racemic* của một đôi đối quang và đồng phân *meso* của 2,3-diphenylbutane như sau:

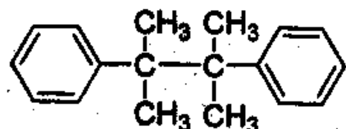






racemic *meso*

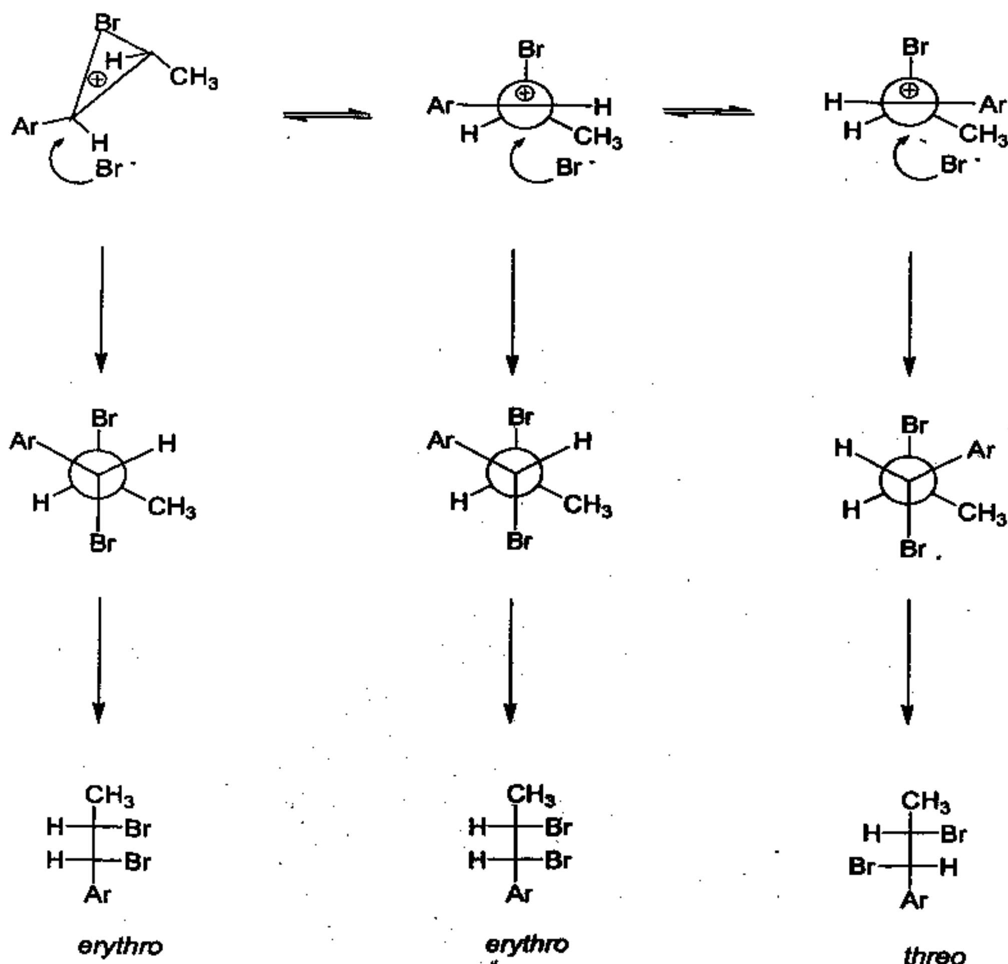
- Do trường hợp cumene chỉ cho duy nhất một sản phẩm, sản phẩm này không có đồng phân quang học. Có thể dự đoán (C) có công thức cấu tạo là:



4.30. Khi xử lý với dung dịch Br_2 trong CCl_4, đồng phân *cis*-1-phenyl-1-propene cho hỗn hợp hai sản phẩm gồm có 17% đồng phân *erythro* dibromide và 88% đồng phân *threo*. Đồng phân *trans*-1-phenyl-1-propene cho hỗn hợp hai sản phẩm gồm có 88% đồng phân *erythro* và 12% đồng phân *threo*. Đồng phân *trans*-1-(*p*-methoxyphenyl)propene cho hỗn hợp hai sản phẩm gồm có 63% đồng phân *erythro* và 37% đồng phân *threo*.

- Các phản ứng này xảy ra theo cơ chế cộng hợp ái điện tử. Hai nguyên tử Br tấn công vào hai phía khác nhau của mặt phẳng chứa liên kết đôi. Trường hợp các đồng phân của 2-butene, do hai nhóm $-CH_3$ đầu mạch giống nhau, khả năng tấn công của Br vào hai nguyên tử carbon của liên kết đôi C=C tương đương nhau. Do đó, đồng phân *trans*-butene cho sản phẩm là meso-2,3-dibromobutane, và đồng phân *cis*-2-butene cho sản phẩm là hỗn hợp *racemic*-2,3-dibromobutane gồm hai đồng phân được hình thành với cùng một lượng như nhau.

- Trường hợp 1-phenyl-1-propene và dẫn xuất, do nhóm $-CH_3$ và nhóm $-C_6H_5$ có kích thước và bản chất điện tử khác nhau, nên khả năng cộng hợp của hai nguyên tử Br vào hai carbon của liên kết đôi C=C không giống nhau. Cation họ benzyl hình thành sẽ bền hơn các cation bậc hai, nên phản ứng chủ yếu xảy qua giai đoạn trung gian là cation mở, khác với cation vòng ở trường hợp 2-butene. Ví dụ từ *trans*-1-phenyl-1-propene, sẽ thu được chủ yếu đồng phân *erythro*:



- Do cation họ benzyl bền dưới tác dụng của hiệu ứng liên hợp đẩy điện tử từ vòng thơm, không cần phải sử dụng đôi điện tử chưa liên kết từ nguyên tử Br hình thành cation vòng như trường hợp 2-butene. Vì vậy, phản ứng chủ yếu xảy ra qua giai đoạn cation trung gian không chứa vòng.

- Tương tự như vậy, từ đồng phân *cis*-1-phenyl-1-propene, sẽ thu được chủ yếu đồng phân *threo.*

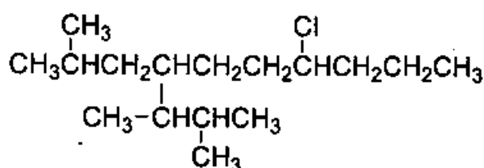
- Các nhóm thế đẩy điện tử có mặt trên vòng thơm sẽ giúp cho cation họ benzyl càng bền hơn, do đó phản ứng càng dễ dàng xảy ra theo con đường cation không vòng. Do đó, tỷ lệ đồng phân *threo* tăng lên. Ngược lại, các nhóm thế hút điện tử có mặt trên nhân thơm sẽ làm giảm độ bền cation, do đó, tỷ lệ phản ứng phải xảy ra theo con đường cation vòng tăng lên. Kết quả là tỷ lệ đồng phân *threo* giảm so với trường hợp nhóm thế đẩy điện tử.

Chương 5

CÁC DẪN XUẤT HALOGEN VÀ HỢP CHẤT CƠ MAGNESIUM

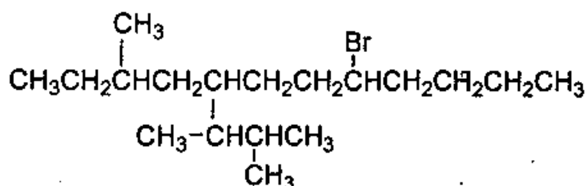
5.1. Gọi tên các dẫn xuất halogen sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

a)



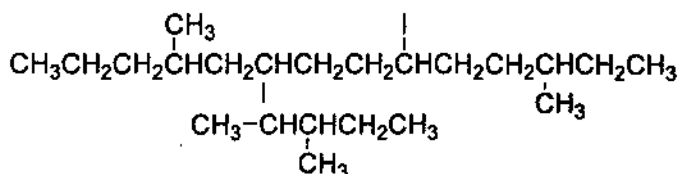
7-chloro-4-isobutyl-2,3-dimethyldecane

b)



8-bromo-3-methyl-5-(3-methylbutan-2-yl)dodecane

c)



6-iodo-3,11-dimethyl-9-(3-methylpentan-2-yl)tetradecane

d)

```
                    CH3
                    |
     CH3 CH3CHCHCH3          F      CH3
       |      |              |      |
CH3CH2CHCH2CHCHCH2CH2CHCH2CHCH2CH2CH3
                |
      CH3CH2CHCHCH3
              |
              CH3
```

9-fluoro-3,11-dimethyl-5-(3-methylbutan-2-yl)-6-(3-methylpentan-2-yl)tetradecane

e)

```
                    CH3
                    |
     CH3 CH3CHCHCH3          F     CH3
       |      |              |     |
CH3CH2CHCH2CHCHCH2CH2CHCHCHCH2CHCH3
                |              |        |
      CH3CH2CHCHCH3            Cl       Br
              |
              CH3
```

2-bromo-5-chloro-6-fluoro-4,12-dimethyl-10-(3-methylbutan-2-yl)-9-(3-methylpentan-2-yl)tetradecane

f)

```
     CH3 CH3CHCH2CH3          I     OCH3
       |      |               |     |
CH3CH2CHCH2CHCHCH2CH2CHCHCHCH2CH2CH3
                |               |
      CH3CH2CHCHCH3             Cl
              |
              CH3
```

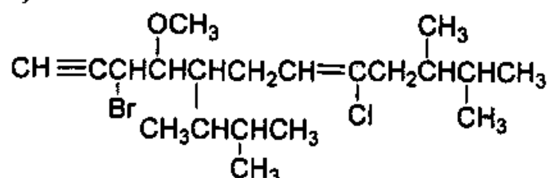
5-sec-butyl-10-chloro-9-iodo-11-methoxy-3-methyl-6-(3-methylpentan-2-yl)tetradecane

g)

```
                  CH3
                  |
            CH3CHCHCH3
       Br       |
       |        |
CH2=CHCHCHCHCH2CH2CHC≡CH
          |             |
      CH3CHCH3          Cl
```

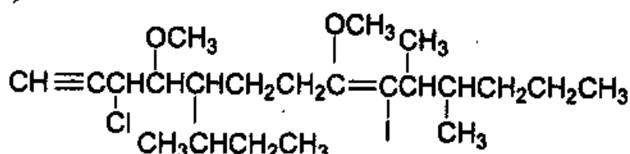
3-bromo-8-chloro-4-isopropyl-5-(3-methylbutan-2-yl)-1-decen-9-yne

h)



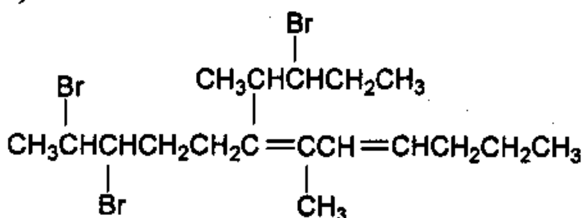
3-bromo-8-chloro-4-methoxy-10,11-dimethyl-5-(3-methylbutan-2-yl)-7-dodecen-1-yne

i)



5-sec-butyl-3-chloro-9-iodo-4,8-dimethoxy-10,11-dimethyl-8-tetradecen-1-yne

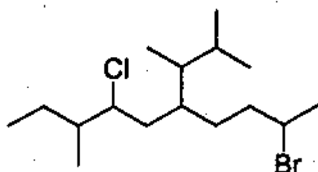
k)



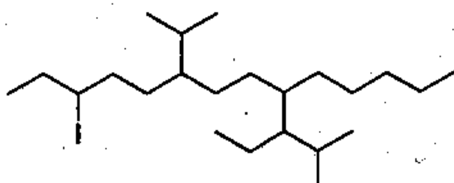
10,11-dibromo-7-(3-bromopentan-2-yl)-6-methyldodeca-4,6-diene

5.2. Xác định công thức cấu tạo của các dẫn xuất halogen có tên sau đây, để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần viết đầy đủ:

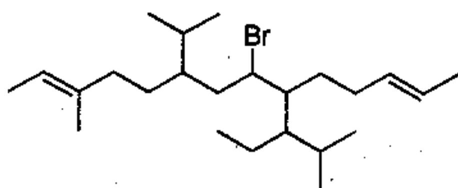
a) 2-bromo-7-chloro-8-methyl-5-(3-methylbutan-2-yl)decane



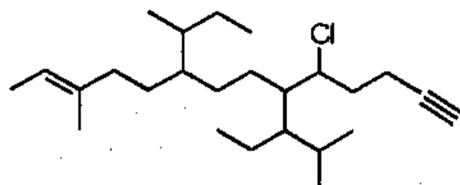
b) 3-iodo-6-isopropyl-9-(2-methylpentan-3-yl)tetradecane



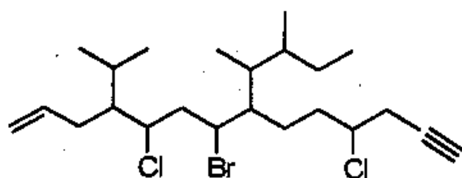
c) (*2E,12E*)-8-bromo-6-isopropyl-3-methyl-9-(2-methylpentan-3-yl) tetradecadiene-2,12



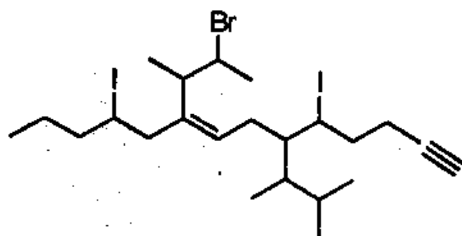
d) (*E*)-9-sec-butyl-5-chloro-12-methyl-6-(2-methylpentan-3-yl)-12-tetradecen-1-yne



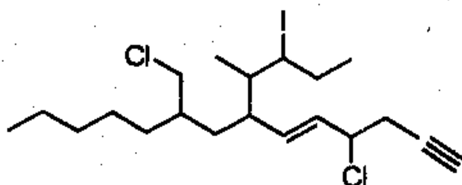
e) 7-bromo-5,11-dichloro-4-isopropyl-8-(3-methylpentan-2-yl)-1-tetradecen-13-yne



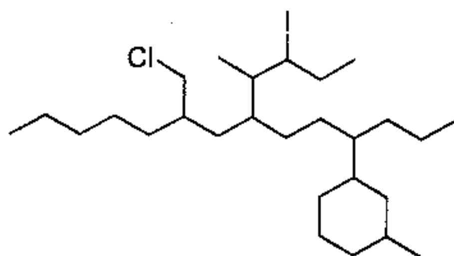
f) (Z)-9-(3-bromobutan-2-yl)-5,11-diiodo-6-(3-methylbutan-2-yl)-8-tetradecen-1-yne



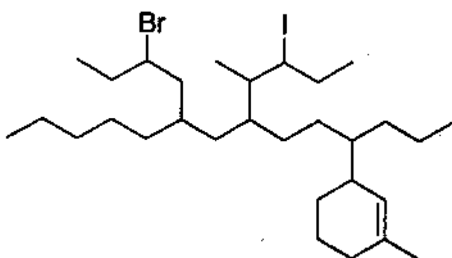
g) (*E*)-4-chloro-9-(chloromethyl)-7-(3-iodopentan-2-yl)-5-tetradecen-1-yne



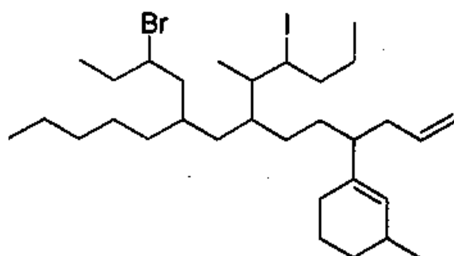
h) 1-(9-(chloromethyl)-7-(3-iodopentan-2-yl)tetradecan-4-yl)-3-methylcyclohexane



i) 3-(9-(2-bromobutyl)-7-(3-iodopentan-2-yl)tetradecan-4-yl)-1-methyl-1-cyclohexene

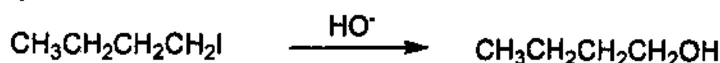


f) 1-(9-(2-bromobutyl)-7-(3-iodohexan-2-yl)-1-tetradecen-4-yl)-3-methylcyclohex-1-ene

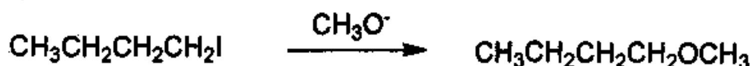


5.3. Các tác nhân ái nhân nào được sử dụng để phản ứng với butyl iodide trong quá trình điều chế các chất sau đây:

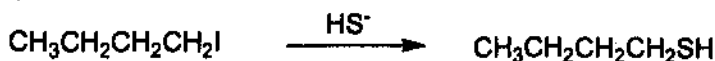
a)



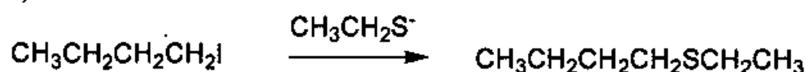
b)



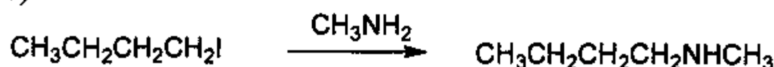
c)



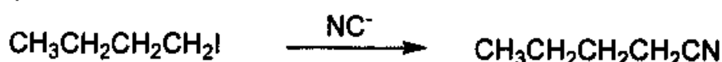
d)



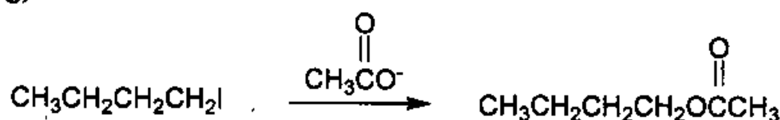
e)



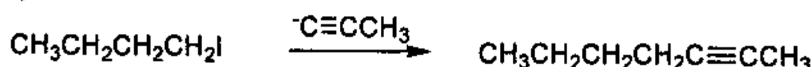
f)



g)

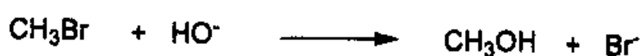


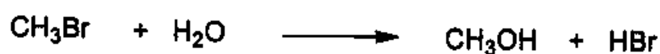
h)



5.4. Trong các cặp phản ứng thế ái nhân sau đây, phản ứng nào xảy ra dễ dàng hơn:

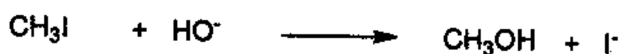
a)

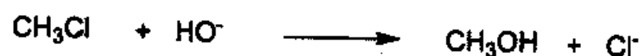




- Phản ứng thứ nhất xảy ra nhanh hơn do HO^- có tính ái nhân mạnh hơn H_2O.

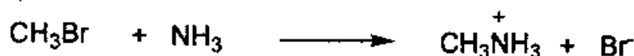
b)

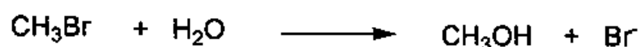




- Phản ứng thứ nhất xảy ra nhanh hơn do I^- có tính base yếu hơn Cl^-, dễ bị tách ra hơn.

c)





- Phản ứng thứ nhất xảy ra nhanh hơn do NH_3 có tính ái nhân mạnh hơn H_2O.

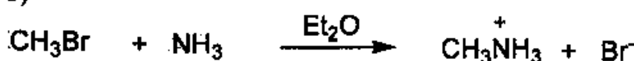
d)

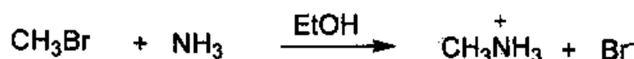




- Phản ứng thứ nhất xảy ra nhanh hơn, do DMSO là dung môi phân cực không có proton, không có khả năng ổn định tác nhân ái nhân như EtOH.

e)

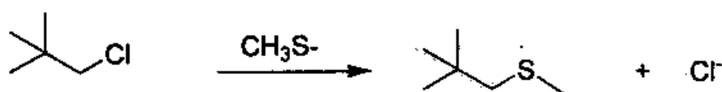


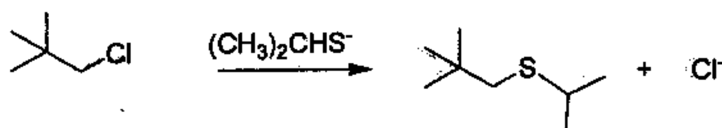


- Phản ứng thứ hai xảy ra nhanh hơn, do EtOH (ethanol) phân cực hơn và có khả năng ổn định trạng thái chuyển tiếp của phản ứng thế ái nhân lưỡng phân tử tốt hơn.

5.5. Trong các cặp phản ứng thế ái nhân sau đây, phản ứng nào xảy ra dễ dàng hơn:

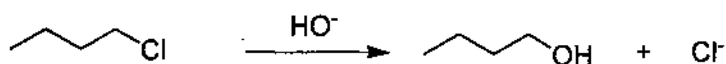
a)

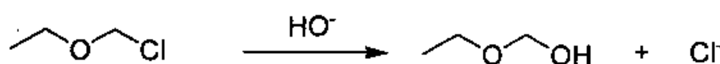




- Phản ứng thứ nhất xảy ra dễ hơn do tác nhân ái nhân có kích thước không gian nhỏ hơn.

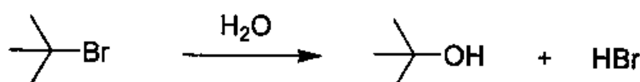
b)

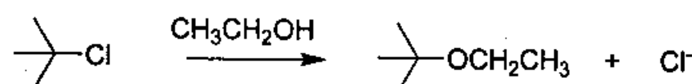




- Phản ứng thứ hai xảy ra dễ hơn do nguyên tử oxygen hút điện tử theo hiệu ứng –I, làm tăng mật độ điện tích dương trên nguyên tử carbon trong liên kết C-Cl, tạo điều kiện thuận lợi cho sự tấn công của tác nhân ái nhân.

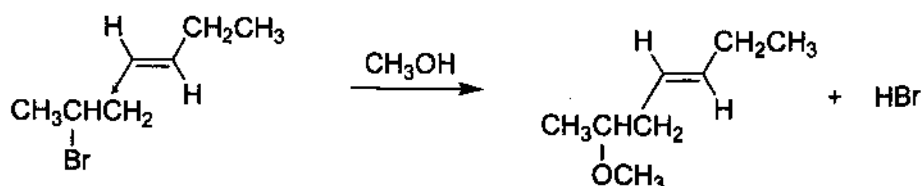
c)

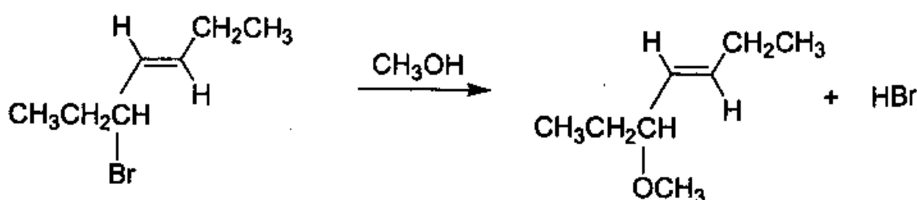




- Phản ứng thứ nhất xảy ra nhanh hơn do tác chất trung hòa không tích điện, dung môi càng phân cực càng có khả năng ổn định trạng thái chuyển tiếp và sản phẩm trung gian.

d)

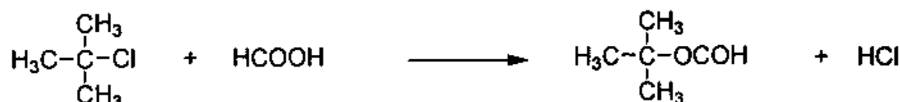




- Phản ứng thứ hai xảy ra nhanh hơn do đây là dẫn xuất allyl.

e)



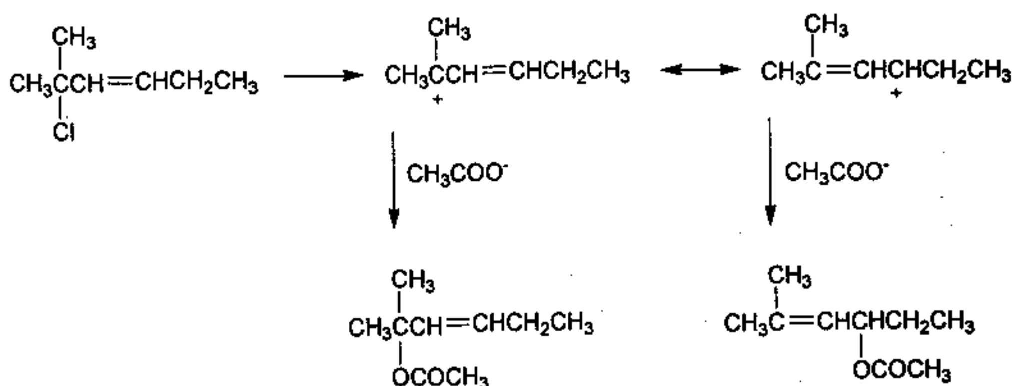


- Phản ứng thứ hai xảy ra nhanh hơn do formic acid phân cực hơn, ổn định sản phẩm trung gian tốt hơn acetic acid.

5.6. Xác định các sản phẩm thế thu được khi từng hợp chất sau đây được thêm vào dung dịch CH_3COONa trong acetic acid:

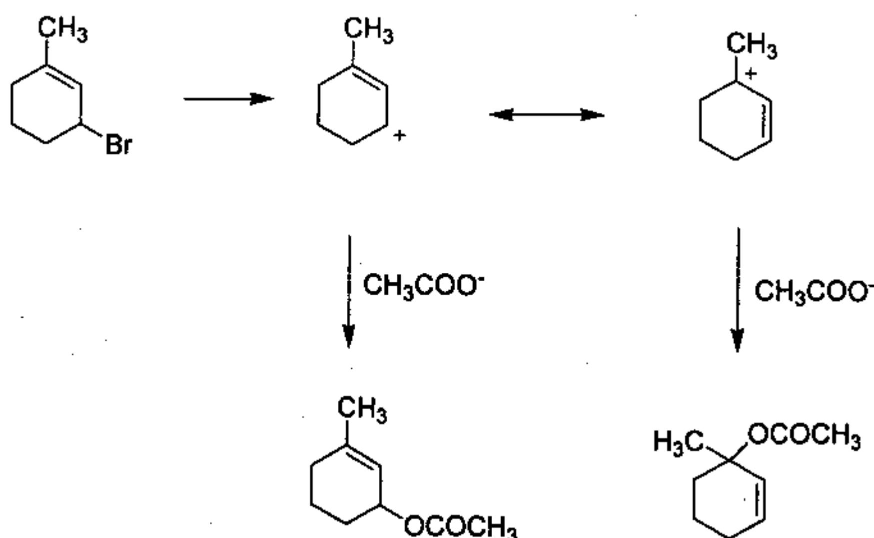
a) 2-chloro-2-methyl-3-hexene

- Có thể dự đoán phản ứng thế của dẫn xuất họ allyl này xảy ra theo cơ chế đơn phân tử, do phản ứng được thực hiện trong dung môi phân cực có proton và sử dụng CH_3COO^- là tác nhân ái nhân tương đối yếu. Ngoài ra, tác chất có cấu trúc không gian lớn, cản trở phản ứng thế xảy ra theo cơ chế lưỡng phân tử. Phản ứng đi qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian như sau:



b) 3-bromo-1-methylcyclohexene

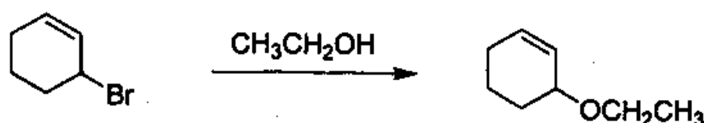
- Có thể dự đoán phản ứng thế của dẫn xuất họ allyl này xảy ra theo cơ chế đơn phân tử, do phản ứng được thực hiện trong dung môi phân cực có proton và sử dụng CH_3COO^- là tác nhân ái nhân tương đối yếu. Phản ứng đi qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian như sau:



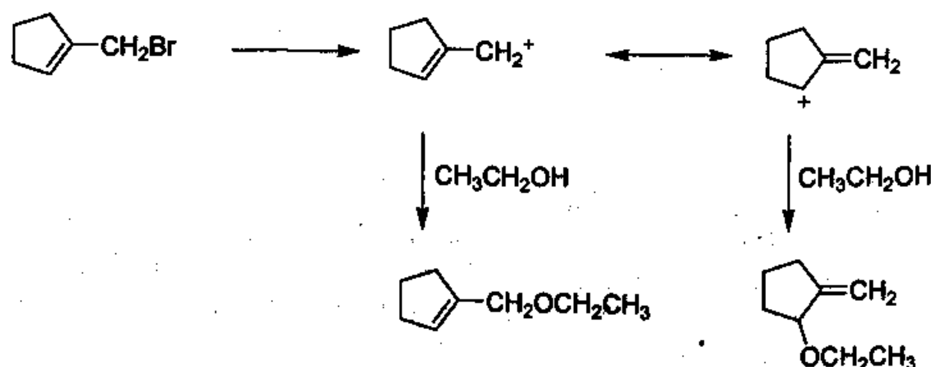
5.7. Xác định các sản phẩm có thể hình thành từ các phản ứng thế sau đây, không tính các đồng phân lập thể của sản phẩm phản ứng:

- Các phản ứng này xảy ra theo cơ chế thế ái nhân đơn phân tử, do được thực hiện trong dung môi phân cực có proton và tác nhân ái nhân yếu. Phản ứng đi qua giai đoạn trung gian hình thành các cation họ allyl, có khả năng xảy ra sự chuyển vị.

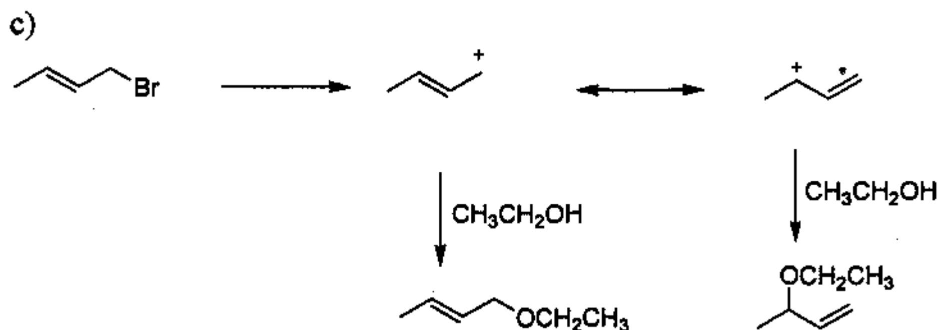
a)



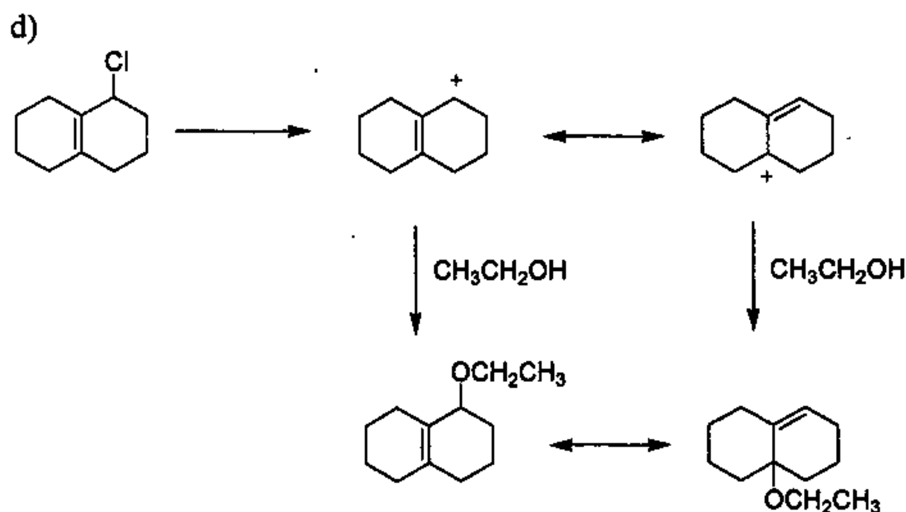
b)



c)

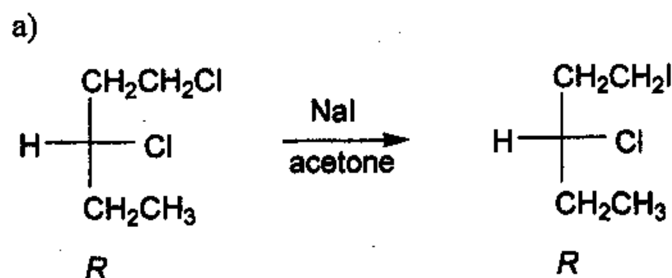


d)

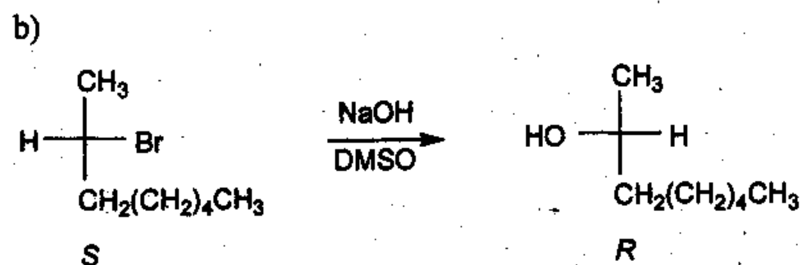


5.8. Hoàn thành các phản ứng thế ái nhân sau đây, xác định các đồng phân lập thể của sản phẩm:

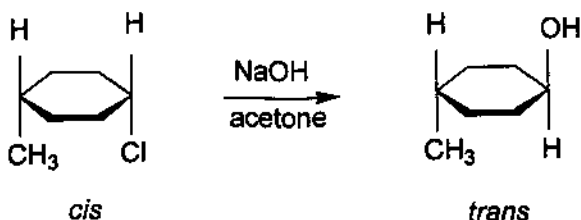
a)



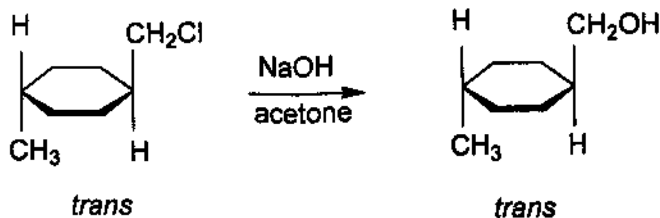
b)



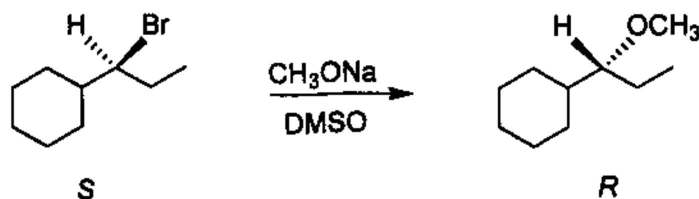
c)


H
H
CH3
Cl
NaOH
acetone
H
OH
CH3
H
cis
trans

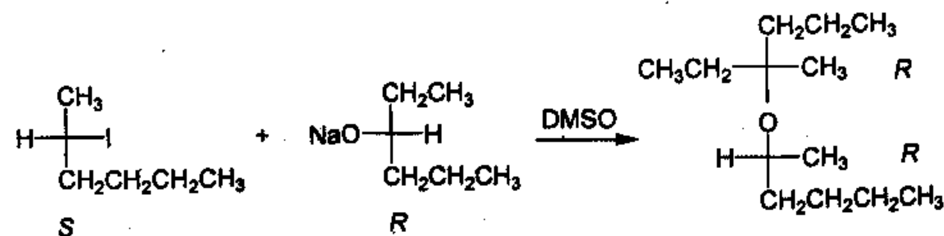
d)


H
CH2Cl
CH3
H
NaOH
acetone
H
CH2OH
CH3
H
trans
trans

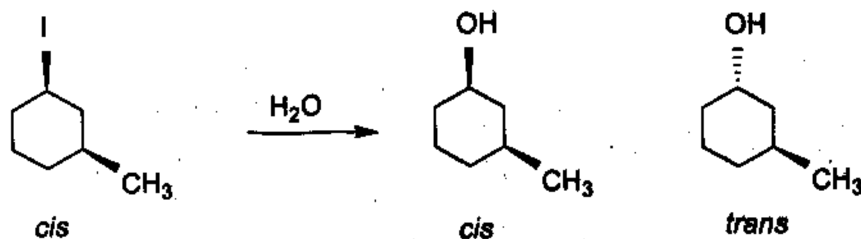
e)


H
Br
CH3ONa
DMSO
H
OCH3
S
R

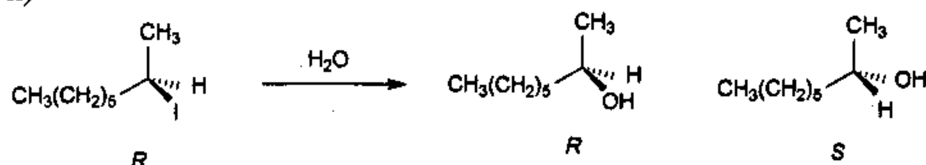
f)


CH3
H
I
CH2CH2CH2CH3
S
+
CH2CH3
NaO
H
CH2CH2CH3
R
DMSO
CH2CH2CH3
CH3CH2
CH3
R
O
H
CH3
R
CH2CH2CH2CH3

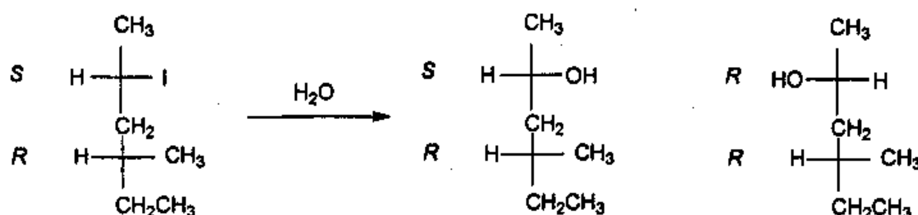
g)


I
CH3
cis
H2O
OH
CH3
cis
OH
CH3
trans

h)

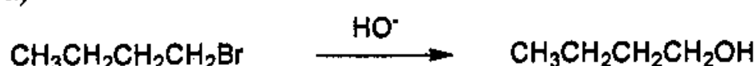


i)



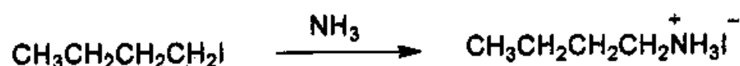
5.9. Trong các phản ứng thế ái nhân lưỡng phân tử sau đây, khi tăng độ phân cực của dung môi sử dụng, tốc độ phản ứng sẽ thay đổi như thế nào:

a)



- Do tác nhân ái nhân tích điện, mật độ điện tích trên tác nhân ái nhân cao hơn mật độ điện tích trên trạng thái chuyển tiếp. Khi độ phân cực của dung môi tăng lên, khả năng dung môi ổn định cho tác chất tích điện ban đầu lớn hơn khả năng ổn định cho trạng thái chuyển tiếp. Do đó, tốc độ phản ứng giảm xuống khi độ phân cực của dung môi tăng lên.

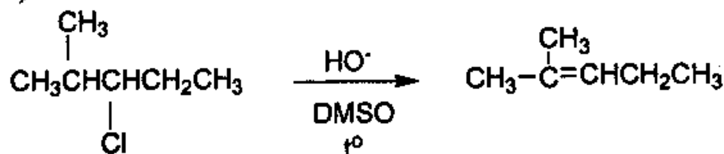
b)



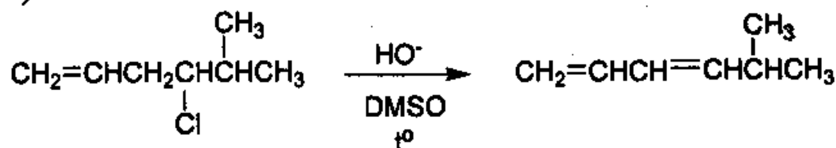
- Do tác nhân ái nhân không tích điện, mật độ điện tích trên tác nhân ái nhân thấp hơn mật độ điện tích trên trạng thái chuyển tiếp. Khi độ phân cực của dung môi tăng lên, khả năng dung môi ổn định cho tác chất không tích điện ban đầu nhỏ hơn khả năng ổn định cho trạng thái chuyển tiếp. Do đó, tốc độ phản ứng tăng lên khi độ phân cực của dung môi tăng lên.

5.10. Xác định các sản phẩm có thể hình thành từ các phản ứng tách loại sau đây, không tính các đồng phân lập thể của sản phẩm phản ứng:

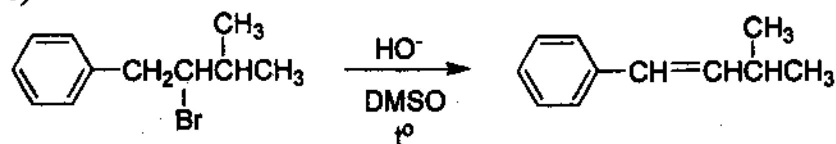
a)


CH3
CH3CHCHCH2CH3
Cl
HO-
DMSO
t°
CH3
CH3-C=CHCH2CH3

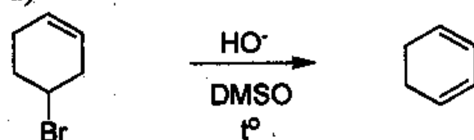
b)


CH3
CH2=CHCH2CHCHCH3
Cl
HO-
DMSO
t°
CH3
CH2=CHCH=CHCHCH3

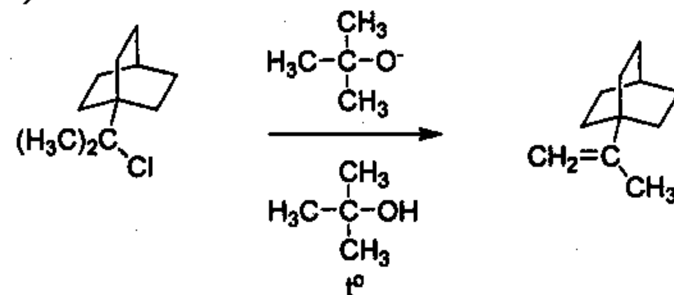
c)


CH3
CH2CHCHCH3
Br
HO-
DMSO
t°
CH3
CH=CHCHCH3

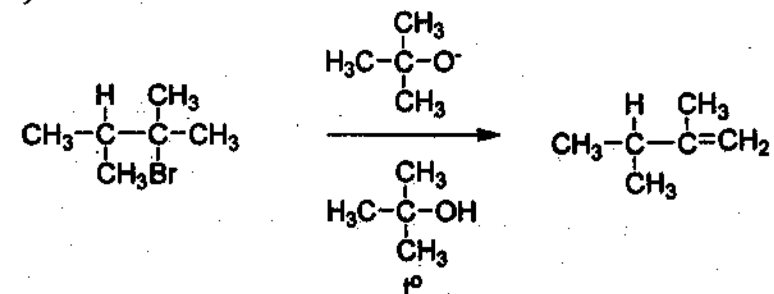
d)


Br
HO-
DMSO
t°

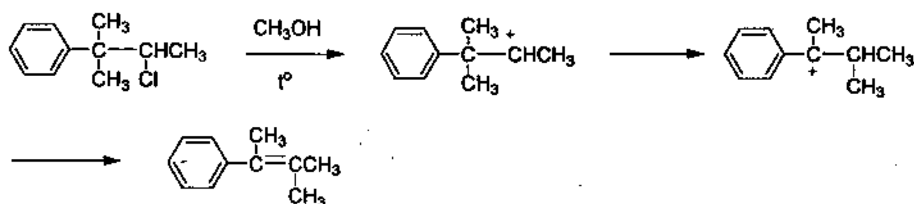
e)


(H3C)2C
Cl
CH3
H3C-C-O-
CH3
CH3
H3C-C-OH
CH3
t°
CH2=C
CH3

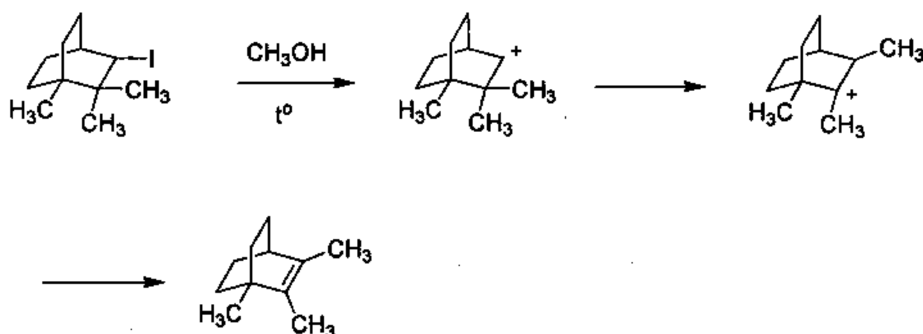
f)


H CH3
CH3-C-C-CH3
CH3Br
CH3
H3C-C-O-
CH3
CH3
H3C-C-OH
CH3
t°
H CH3
CH3-C-C=CH2
CH3

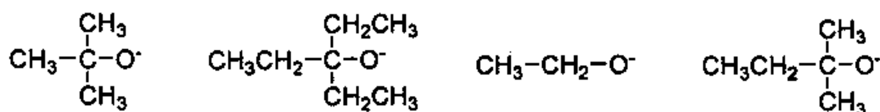
g)



h)

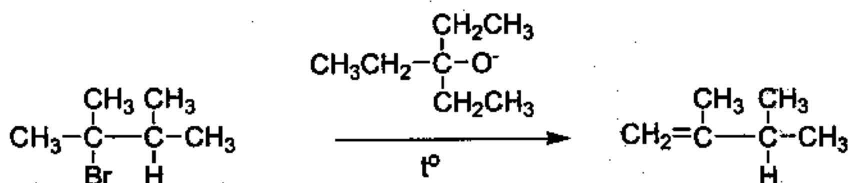


5.11. Khi xử lý dẫn xuất 2-bromo-2,3-dimethylbutane được xử lý với base họ RONa ở nồng độ cao và nhiệt độ cao, thu được hỗn hợp sản phẩm gồm có 1-alkene và 2-alkene. Trong các base dưới đây:



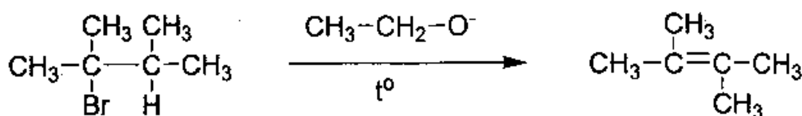
a) Base nào cho chủ yếu là sản phẩm 1-alkene:

- Phản ứng xảy ra theo cơ chế tách loại lưỡng phân tử, nguyên tử hydrogen nào tách ra trong trường hợp này sẽ được quyết định bởi yếu tố không gian.
- Trong các base nói trên, base có kích thước không gian lớn sẽ cho chủ yếu sản phẩm tách loại đầu mạch:



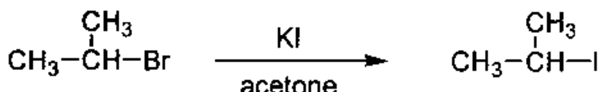
b) Base nào cho chủ yếu là sản phẩm 2-alkene:

- Trong các base nói trên, base có kích thước không gian nhỏ, sẽ cho tỷ lệ sản phẩm 2-alkene cao hơn:

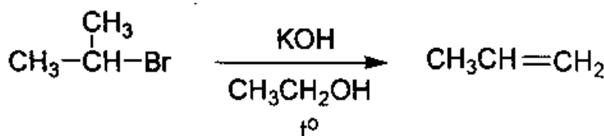


5.12. Hoàn thành các phản ứng sau đây, chỉ rõ phản ứng xảy ra theo cơ chế nào?

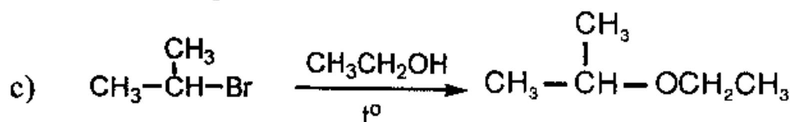
a) Phản ứng này xảy ra theo cơ chế thế ái nhân lưỡng phân tử, do I^- là base yếu nhưng là tác nhân ái nhân mạnh. Bên cạnh đó, phản ứng xảy ra trong dung môi phân cực không có proton, cũng góp phần làm thuận lợi cho phản ứng họ lưỡng phân tử.



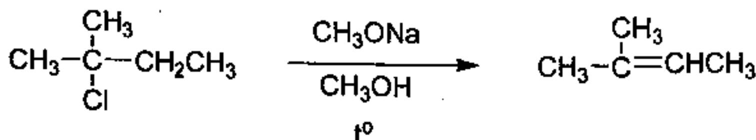
b) Phản ứng này xảy ra theo cơ chế tách loại lưỡng phân tử, do OH^- là base mạnh, phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ cao.



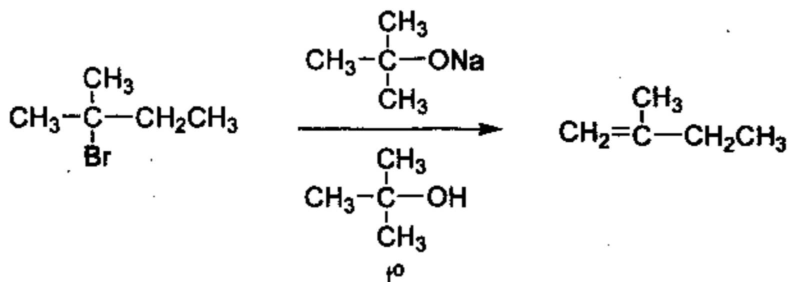
c) Phản ứng này xảy ra theo cơ chế thế ái nhân đơn phân tử, do CH_3CH_2OH là tác nhân ái nhân yếu. Bên cạnh đó, CH_3CH_2OH là dung môi phân cực có proton, góp phần làm thuận lợi cho phản ứng họ đơn phân tử.



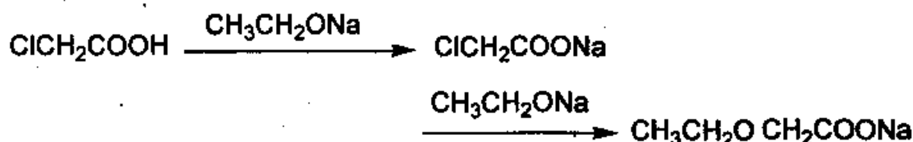
d) Phản ứng này xảy ra theo cơ chế tách loại lưỡng phân tử, do CH_3O^- có tính base mạnh, dẫn xuất halide là dẫn xuất bậc ba, phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ cao. Do CH_3O^- có kích thước nhỏ, các gốc alkyl trong phân tử có kích thước nhỏ, phản ứng sẽ hình thành alkene có liên kết đôi giữa mạch.



e) Phản ứng này xảy ra theo cơ chế tách loại lưỡng phân tử, do $(CH_3)_3CO^-$ có tính base mạnh, dẫn xuất halide là dẫn xuất bậc ba, phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ cao. Do $(CH_3)_3CO^-$ có kích thước lớn, phản ứng sẽ hình thành alkene có liên kết đôi đầu mạch.

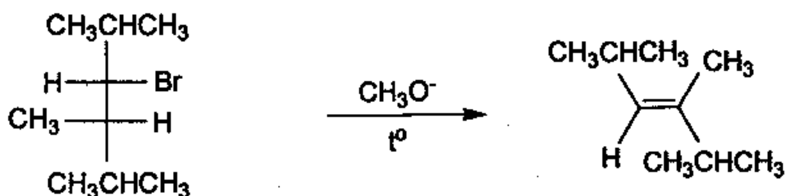


f) Phản ứng acid-base xảy ra trước, sau đó phản ứng thế ái nhân lưỡng phân tử xảy ra. CH_3CH_2ONa là tác nhân ái nhân mạnh, sử dụng dẫn xuất halide bậc một, giúp cho phản ứng thế xảy ra theo cơ chế lưỡng phân tử. Phản ứng tách loại không xảy ra do phân tử tác chất không có hydrogen ở carbon β.

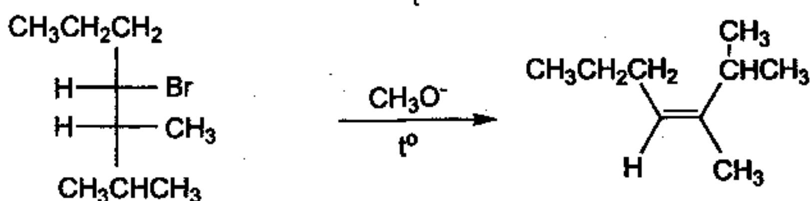


5.13. Hoàn thành các phản ứng tách loại sau đây, xác định rõ đồng phân hình học của sản phẩm alkene tạo thành:

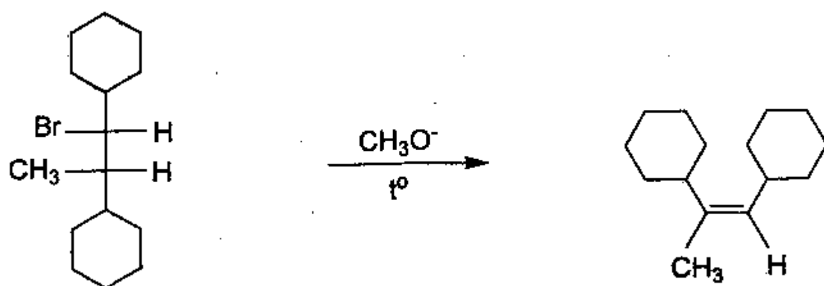
a)



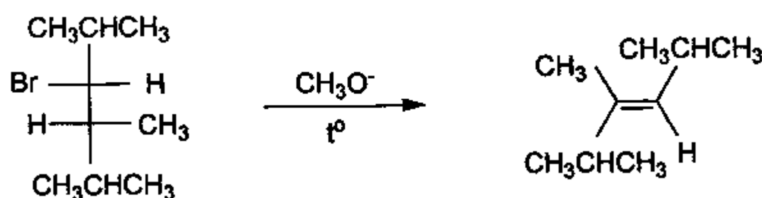
b)



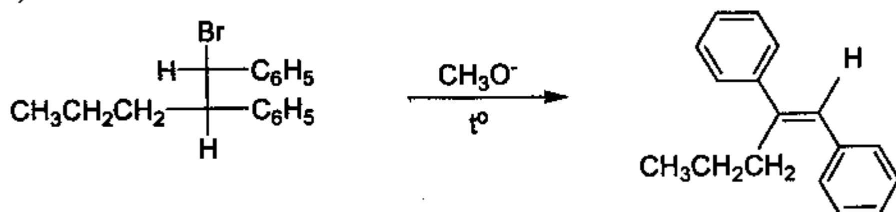
c)



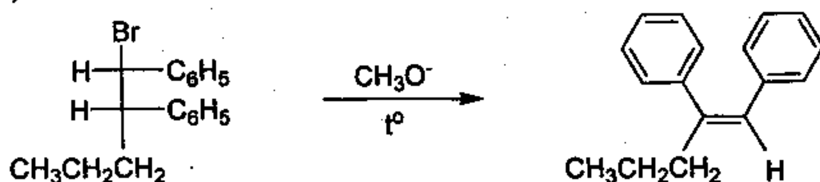
d)



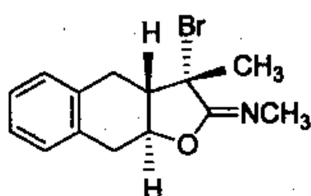
e)

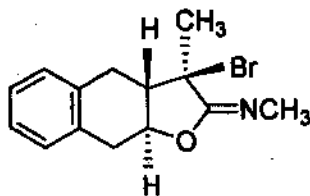


f)

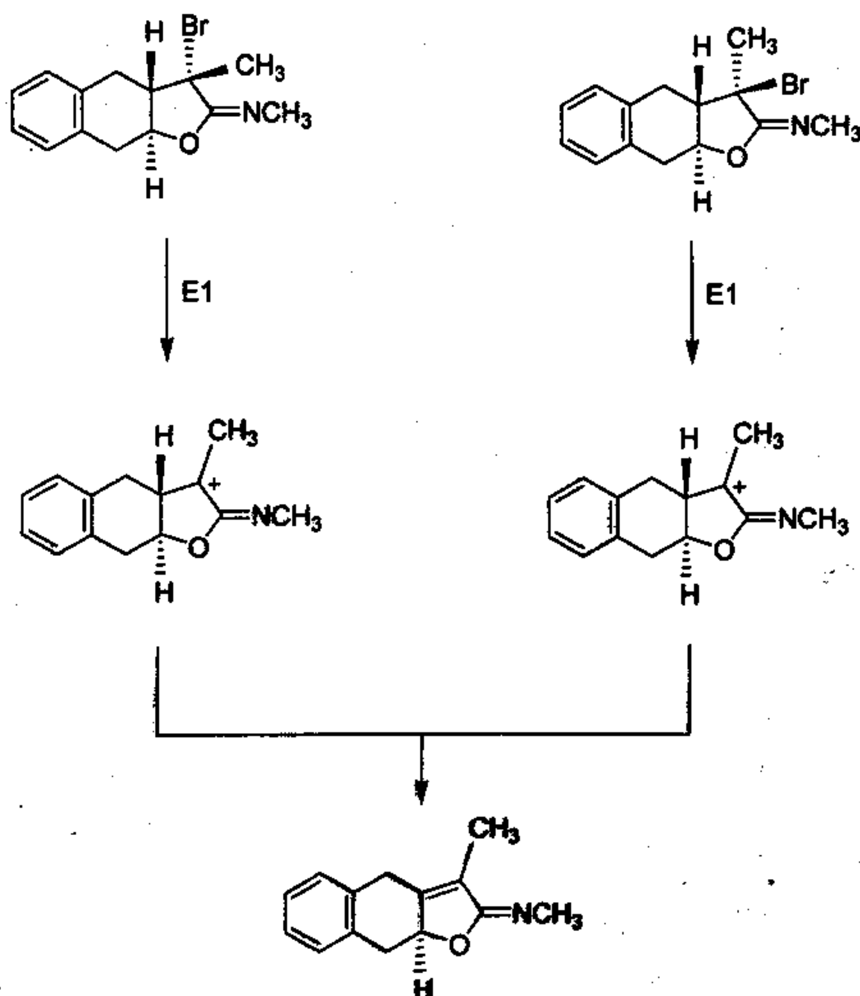


5.14. So sánh sự khác nhau về sản phẩm khi cho hai dẫn xuất sau đây tham gia phản ứng theo điều kiện tách loại đơn phân tử và tách loại lưỡng phân tử:

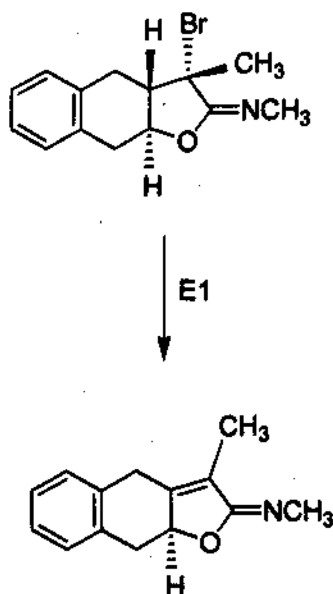


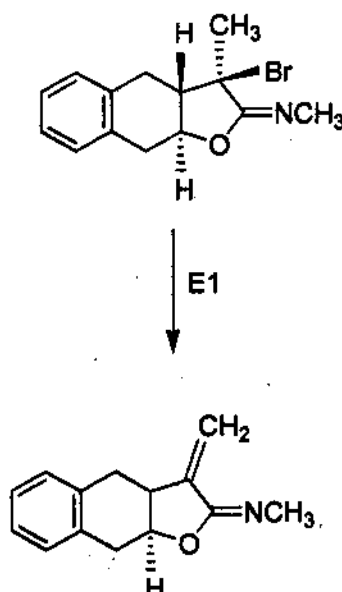


- Khi thực hiện phản ứng trong điều kiện tách loại đơn phân tử, phản ứng xảy ra qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian. Sau khi tách loại nguyên tử Br để hình thành carbocation, nguyên tử carbon bất đối xứng ở liên kết C-Br chuyển từ trạng thái lai hóa sp^3 về trạng thái lai hóa sp^2 và mất tính bất đối xứng. Cả hai dẫn xuất nói trên đều cho cùng một sản phẩm, do cùng hình thành một carbocation giống nhau:



- Khi thực hiện phản ứng trong điều kiện tách loại lưỡng phân tử, nguyên tử hydrogen tách ra cùng với Br phải ở cấu dạng anti với nhau. Nguyên tử hydrogen tách ra cùng với Br trong hai trường hợp không giống nhau, và do đó phản ứng tách loại hai dẫn xuất này sẽ hình thành hai alkene khác nhau:

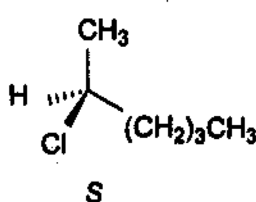


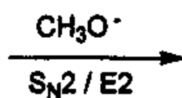


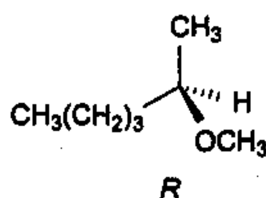
5.15. Xác định các đồng phân lập thể của cả sản phẩm thế ái nhân và phản ứng tách loại có thể hình thành trong các trường hợp sau:

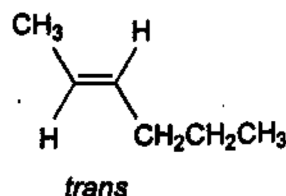
a)



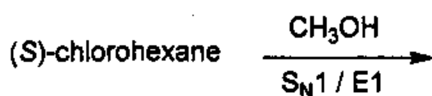


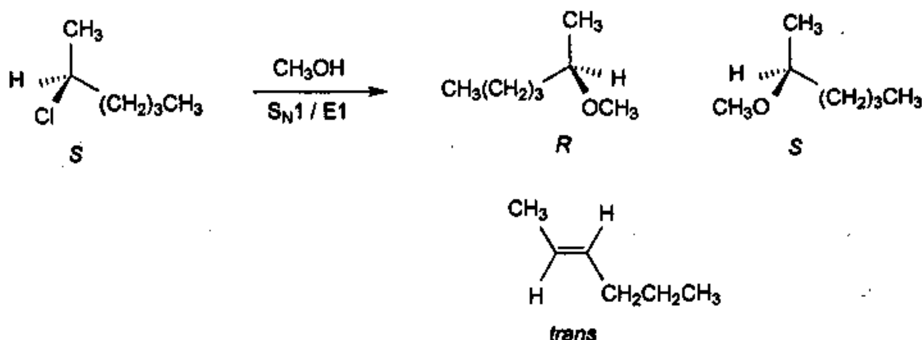






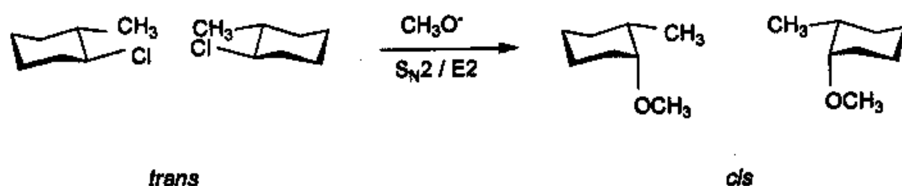
b)

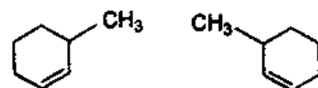

(S)-chlorohexane
CH3OH
SN1 / E1


CH3
H
Cl
(CH2)3CH3
S
CH3OH
SN1 / E1
CH3
CH3(CH2)3
H
OCH3
R
CH3
H
CH3O
(CH2)3CH3
S
CH3
H
H
CH2CH2CH3
trans

c)

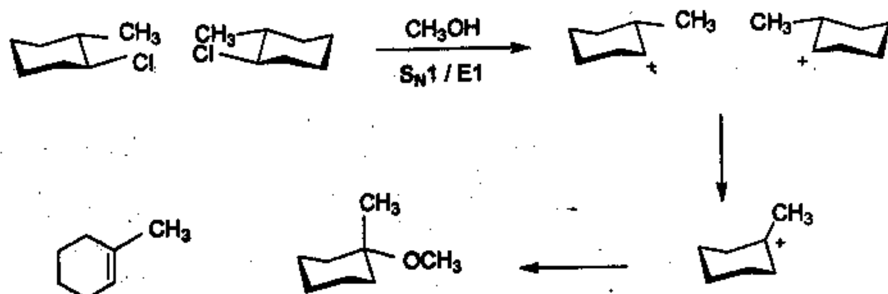

trans-1-chloro-2-methylcyclohexane
CH3O-
SN2 / E2


CH3
Cl
CH3
Cl
CH3O-
SN2 / E2
CH3
OCH3
CH3
OCH3
trans
cis


CH3
CH3

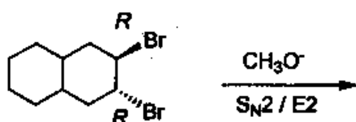
d)

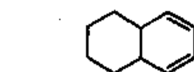

trans-1-chloro-2-methylcyclohexane
CH3OH
SN1 / E1

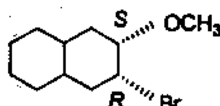

CH3
Cl
CH3
Cl
CH3OH
SN1 / E1
CH3
+
CH3
+
CH3
+
CH3
OCH3
CH3

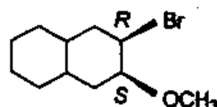
e)



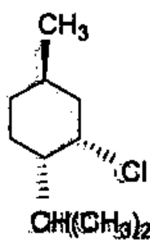


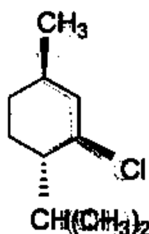






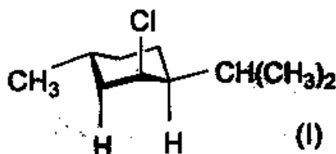
5.16. Hai đồng phân lập thể của menthyl chloride có công thức như sau:

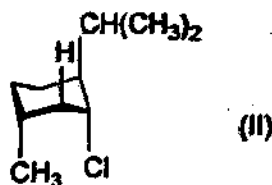




Một đồng phân tham gia phản ứng tách loại lưỡng phân tử dễ dàng khi xử lý với một base mạnh ở nhiệt độ cao, hình thành hai alkene: 75% alkene (A) và 25% alkene (B). Đồng phân còn lại tham gia phản ứng tách loại lưỡng phân tử khó khăn hơn, hình thành duy nhất một sản phẩm alkene.

a) Đồng phân menthyl chloride nào tham gia phản ứng tách loại lưỡng phân tử dễ dàng hơn:



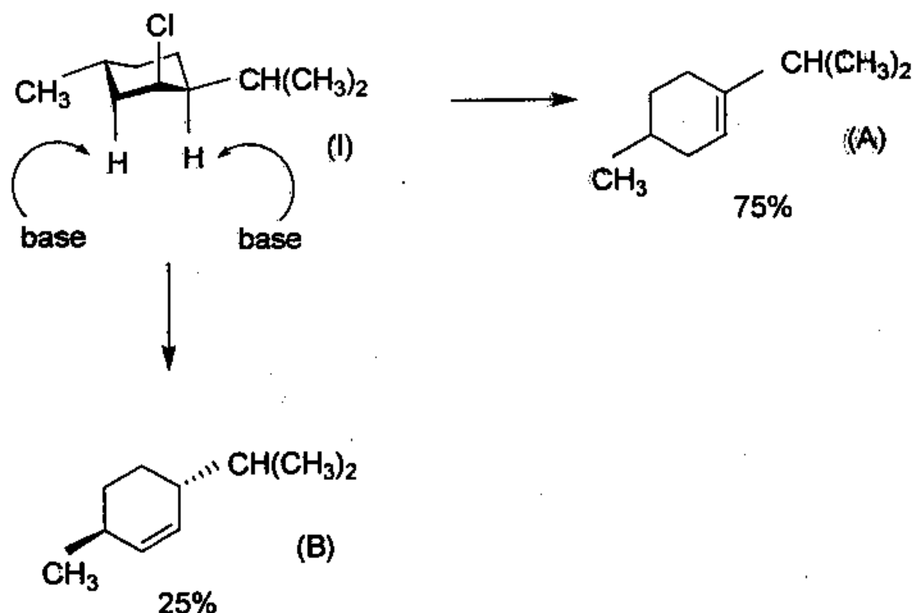


- Để phản ứng tách loại lưỡng phân tử xảy ra, nguyên tử Cl phải ở vị trí *axial*, tách ra cùng với một nguyên tử hydrogen ở vị trí *anti / trans* với Cl. Do đó, hai đồng phân của menthyl phải được đưa về cấu dạng được xác định như trên.

- Trong hai đồng phân nói trên, (I) ở cấu dạng có nhóm thế methyl và isopropyl ở vị trí *equatorial*. Do đó cấu dạng này bền hơn.

- Ngược lại (II) ở cấu dạng có nhóm thế methyl và isopropyl ở vị trí axial kém bền. Cấu dạng bền hơn của (II) có nhóm thế methyl và isopropyl ở vị trí *equatorial*, tuy nhiên cấu dạng bền này không cho phản ứng tách loại HCl do Cl không ở vị trí *axial*. Vì vậy, đồng phân (II) cho phản ứng tách loại khó khăn hơn, do phải chuyển từ cấu dạng bền sang cấu dạng không bền trước khi tham gia phản ứng.

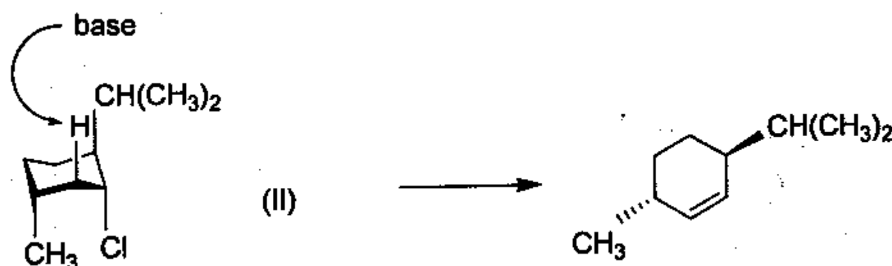
b) Xác định công thức cấu tạo của hai alkene hình thành trong phản ứng thứ nhất:



- Alkene (A) chiếm tỷ lệ cao hơn, do liên kết đôi C=C liên kết với nhiều gốc alkyl hơn, và do đó sẽ bền hơn.

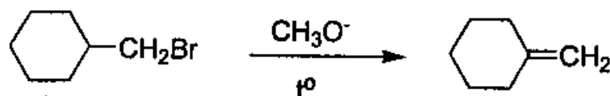
c) Xác định công thức cấu tạo của alkene duy nhất hình thành trong phản ứng thứ hai:

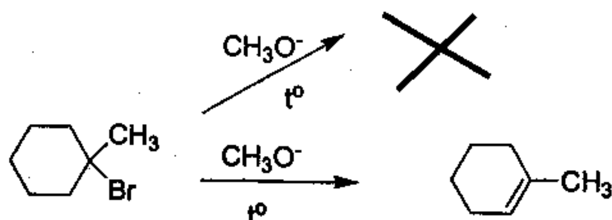
- Trong trường hợp này, chỉ có một nguyên tử hydrogen ở vị trí *axial* và *anti* với Cl, nên phản ứng tách loại chỉ hình thành một sản phẩm alkene duy nhất:



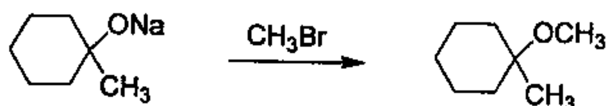
5.17. Xác định cấu trúc của các dẫn xuất organohalide cần sử dụng để điều chế các hợp chất sau đây bằng phản ứng thế ái nhân hoặc phản ứng tách loại thích hợp:

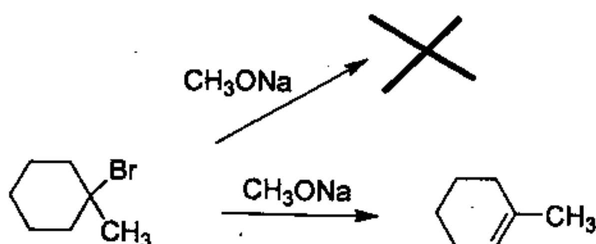
a)



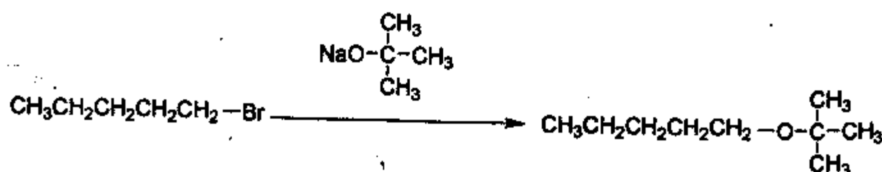


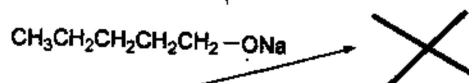
b)

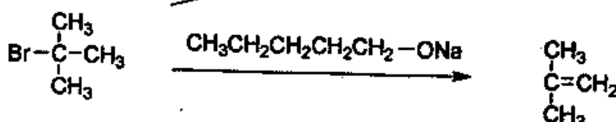




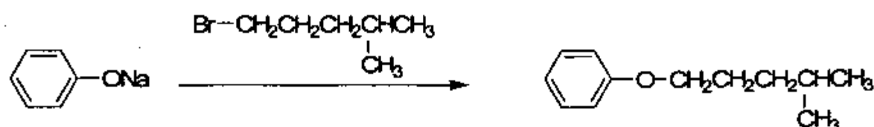
c)

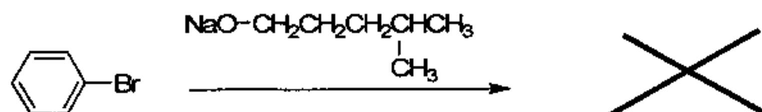




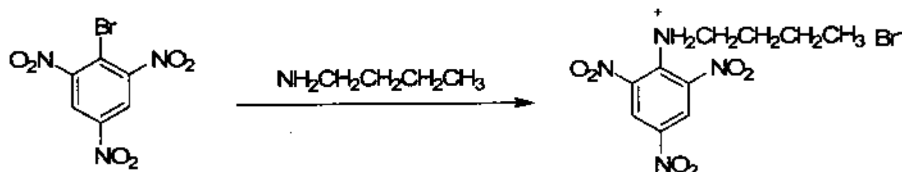


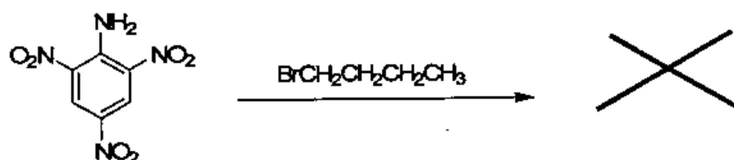
d)





e)

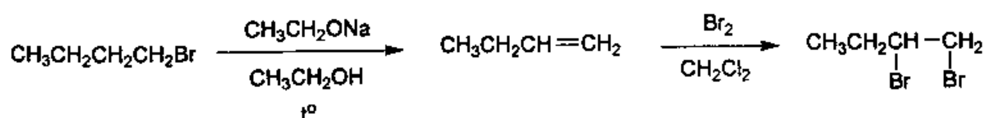


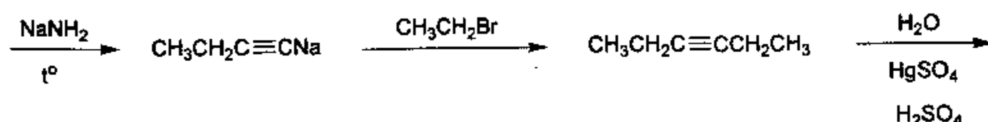


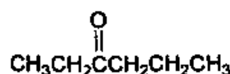
5.18. Hãy thực hiện các quá trình điều chế sau đây, sử dụng thêm các hợp chất hữu cơ chứa không quá hai nguyên tử carbon và hợp chất vô cơ tự chọn:

a)

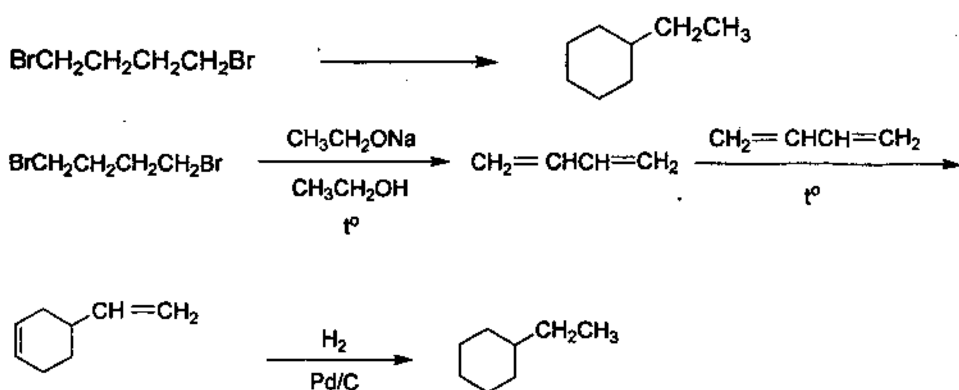








b)



c)

$$C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)(COOH)CH_2CH_3$$

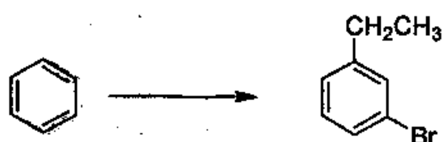
$$HC\equiv CH \xrightarrow[(1:1)]{NaNH_2} HC\equiv CNa \xrightarrow{CH_3CH_2Br} HC\equiv C-CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{Lindlar Pd}]{H_2}$$

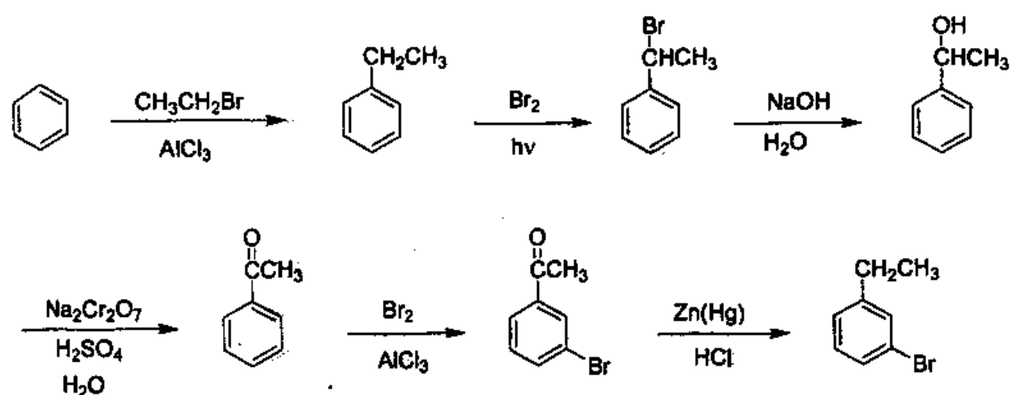
$$CH_2=CHCH_2CH_3 \xrightarrow{HBr} CH_3-\underset{Br}{CH}CH_2CH_3 \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} C_6H_5\overset{CH_3}{CH}CH_2CH_3$$

$$\xrightarrow[h\nu]{Br_2} C_6H_5\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}CH_2CH_3 \xrightarrow{NaCN} C_6H_5\underset{CN}{\overset{CH_3}{C}}CH_2CH_3 \xrightarrow{H_3O^+}$$

$$C_6H_5\underset{COOH}{\overset{CH_3}{C}}CH_2CH_3$$

d)





e)

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH(CH_3)CH(COOH)CH_3$$

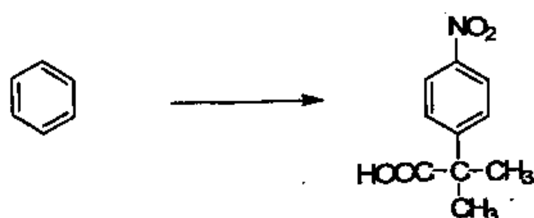
$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} CH_3CH(Br)CH_2CH_3 \xrightarrow[2.\ CuI]{1.\ Li} [CH_3CH_2CH(CH_3)]_2CuLi$$

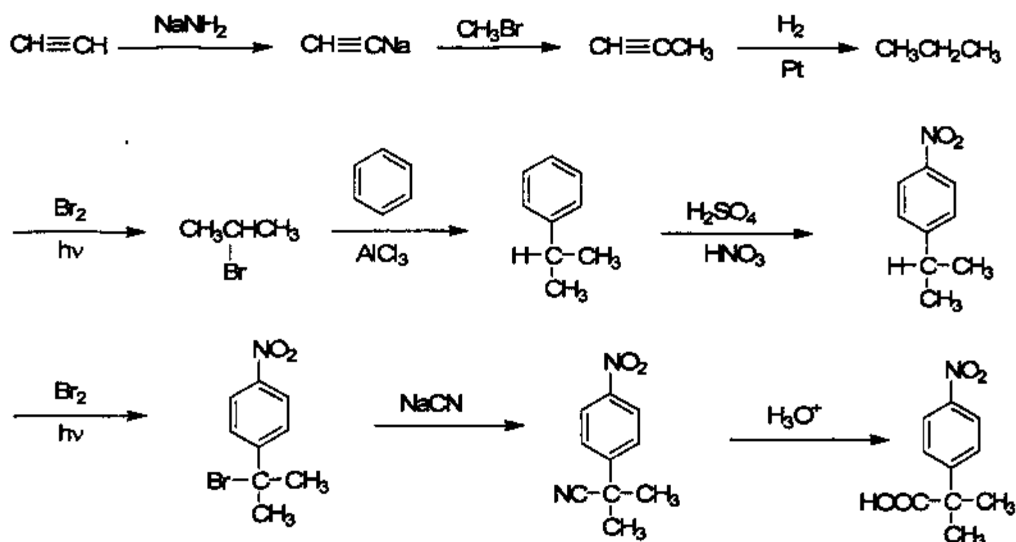
$$\xrightarrow{CH_3CH_2Cl} CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} CH_3CH_2C(Br)(CH_3)CH_2CH_3 \xrightarrow[CH_3CH_2OH,\ t^o]{CH_3CH_2ONa}$$

$$CH_3CH_2C(CH_3){=}CHCH_3 \xrightarrow[peroxide]{HBr} CH_3CH_2CH(CH_3)CH(Br)CH_3 \xrightarrow{NaCN} CH_3CH_2CH(CH_3)CH(CN)CH_3$$

$$\xrightarrow{H_3O^+} CH_3CH_2CH(CH_3)CH(COOH)CH_3$$

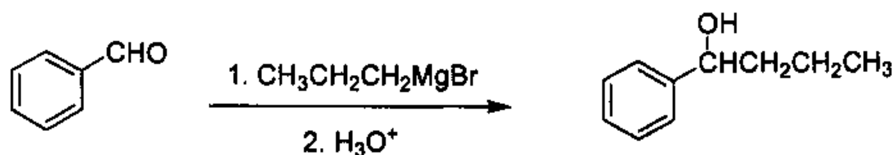
f)



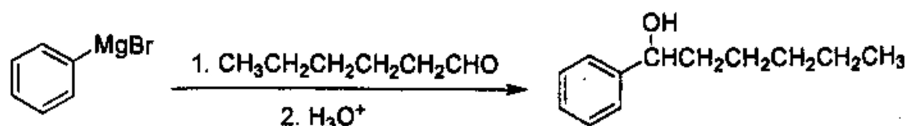


5.19. Hoàn thành các phản ứng sau đây:

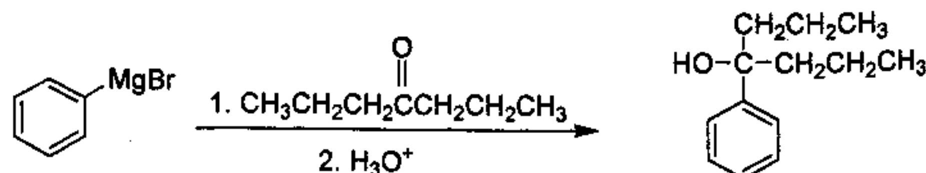
a)



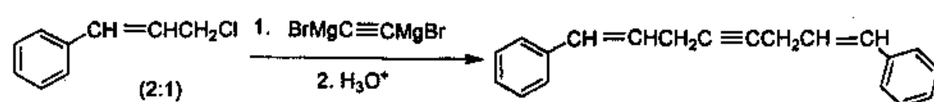
b)



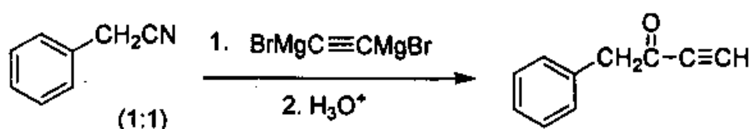
c)



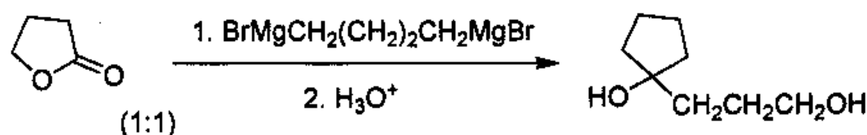
d)



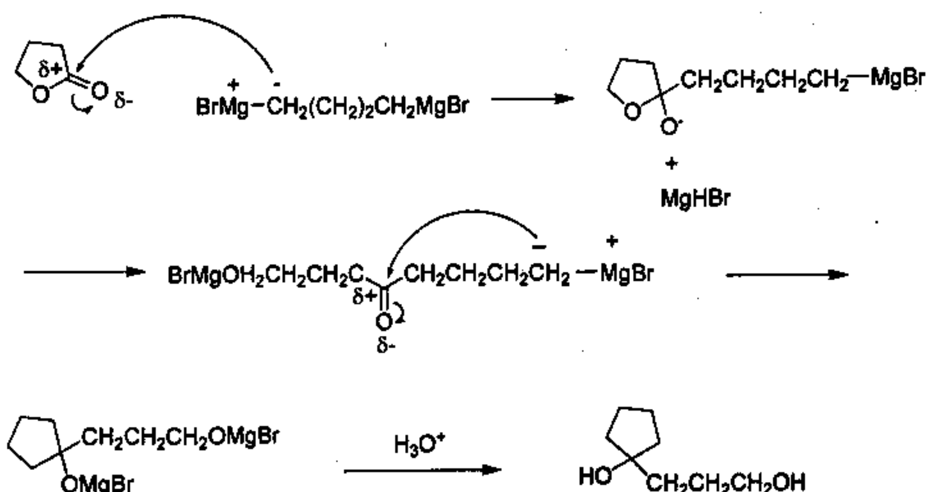
e)



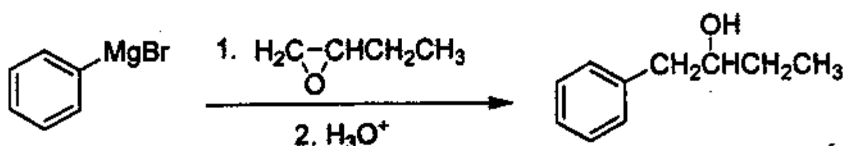
f)



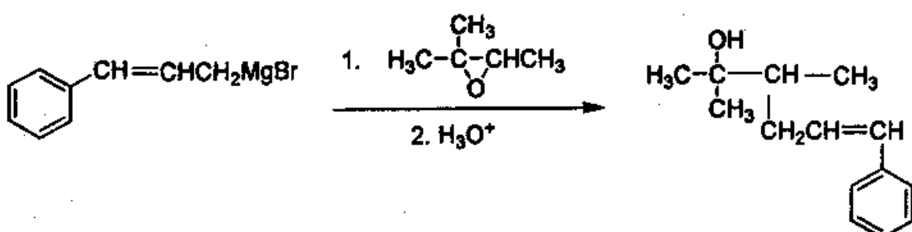
- Lưu ý cơ chế phản ứng xảy ra như sau:



g)

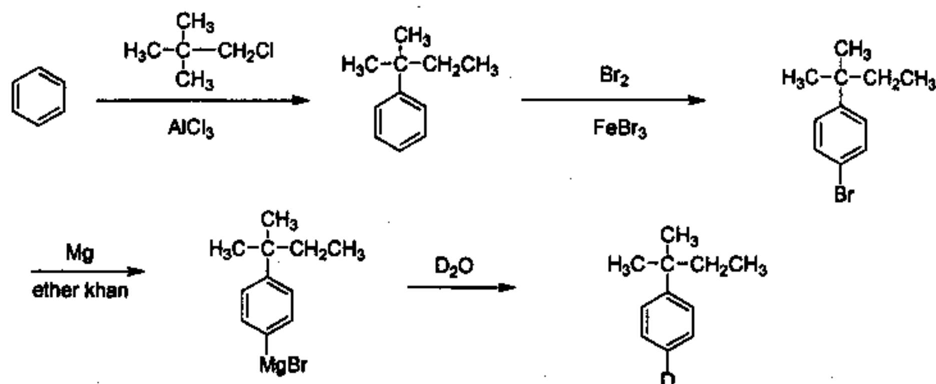


h)

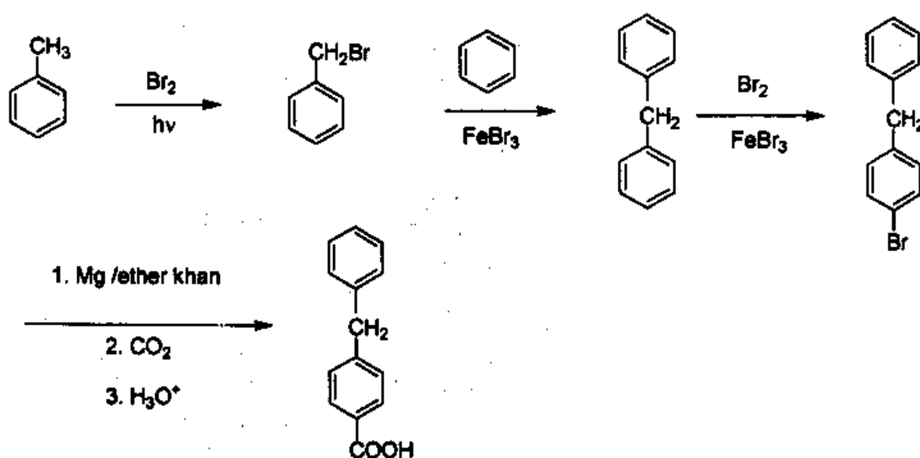


5.20. Hoàn thành các chuỗi phản ứng sau đây:

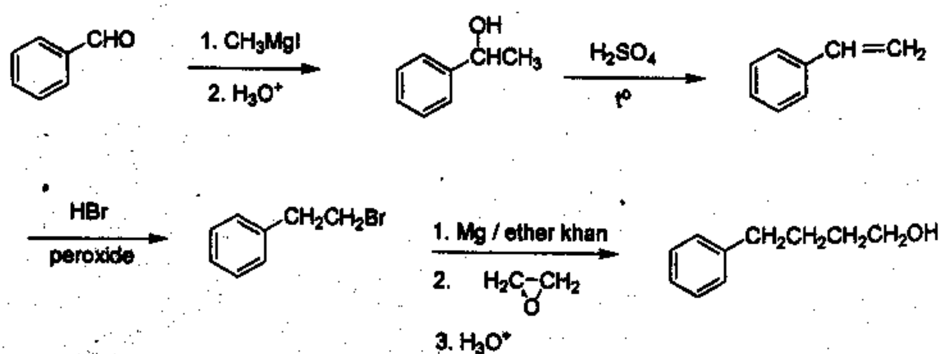
a)



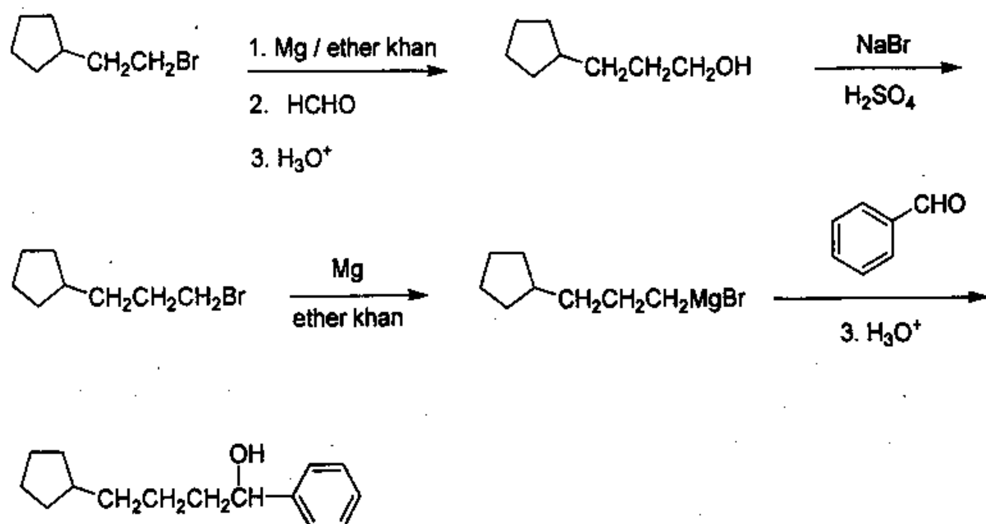
b)



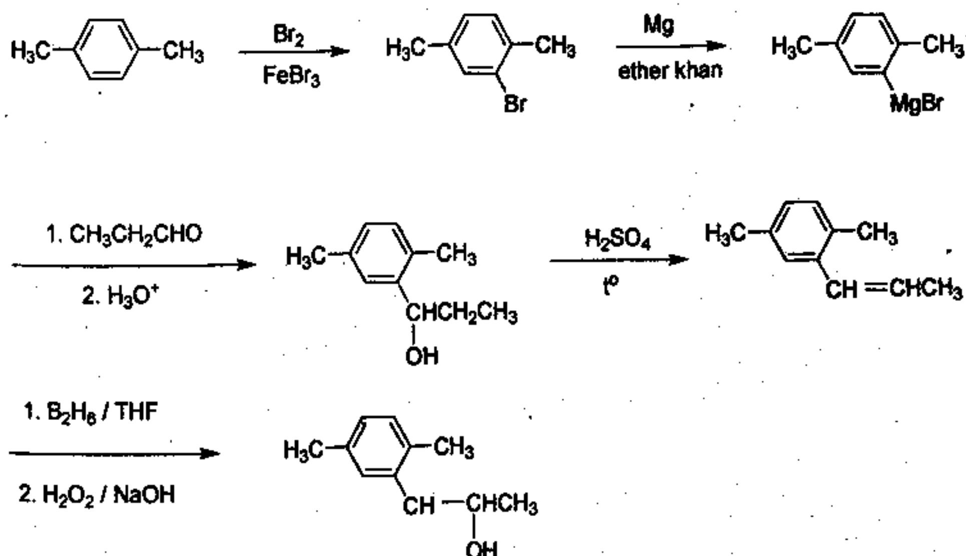
c)



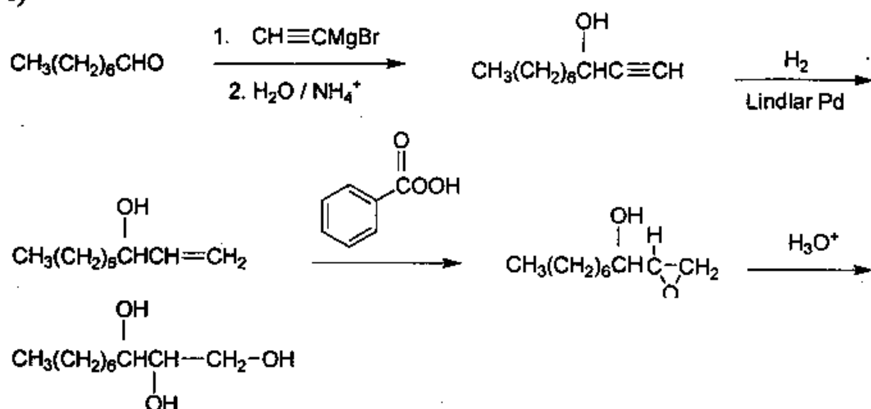
d)


CH2CH2Br
1. Mg / ether khan
2. HCHO
3. H3O+
CH2CH2CH2OH
NaBr
H2SO4
CH2CH2CH2Br
Mg
ether khan
CH2CH2CH2MgBr
CHO
3. H3O+
OH
CH2CH2CH2CH

e)

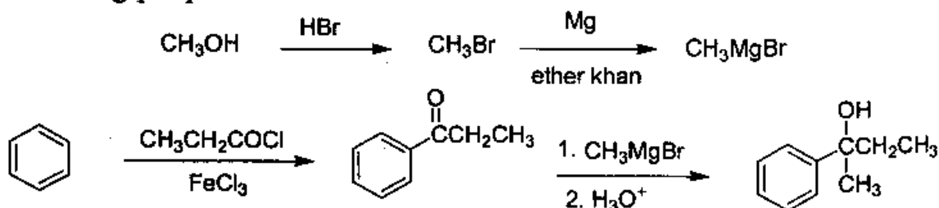

H3C
CH3
Br2
FeBr3
Br
Mg
ether khan
MgBr
1. CH3CH2CHO
2. H3O+
CHCH2CH3
OH
H2SO4
t°
CH =CHCH3
1. B2H6 / THF
2. H2O2 / NaOH
CH —CHCH3
OH

f)

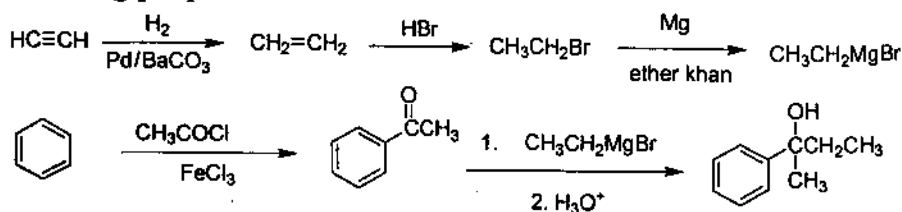


5.21. Chỉ được sử dụng benzene, acetylene, CH_3OH, H_2, Pd, $BaCO_3$, $FeCl_3$, Mg, ether khan, H_2O, H_2SO_4, Br_2, CH_3COCl, CH_3CH_2COCl, $HgSO_4$, $NaNH_2$, và HBr, hãy điều chế 2-phenyl-2-butanol theo bốn phương pháp khác nhau:

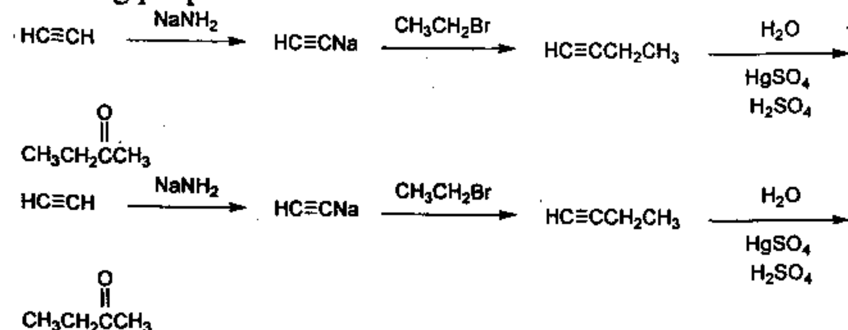
- Phương pháp thứ nhất:

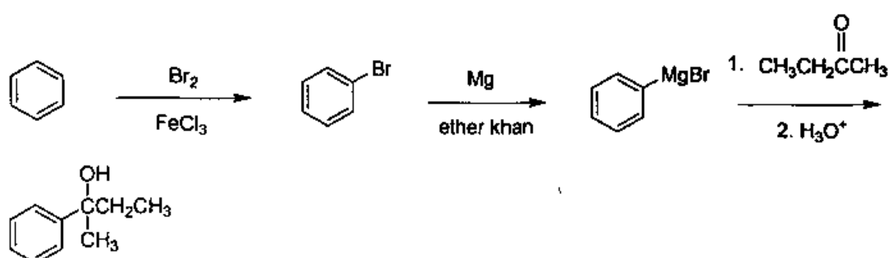


- Phương pháp thứ hai:

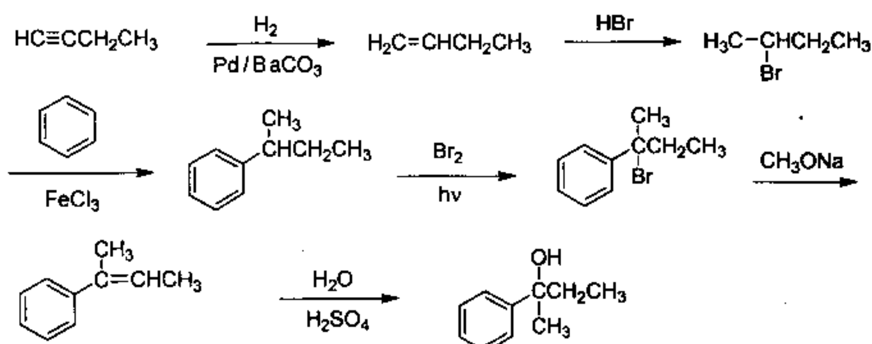


- Phương pháp ba:

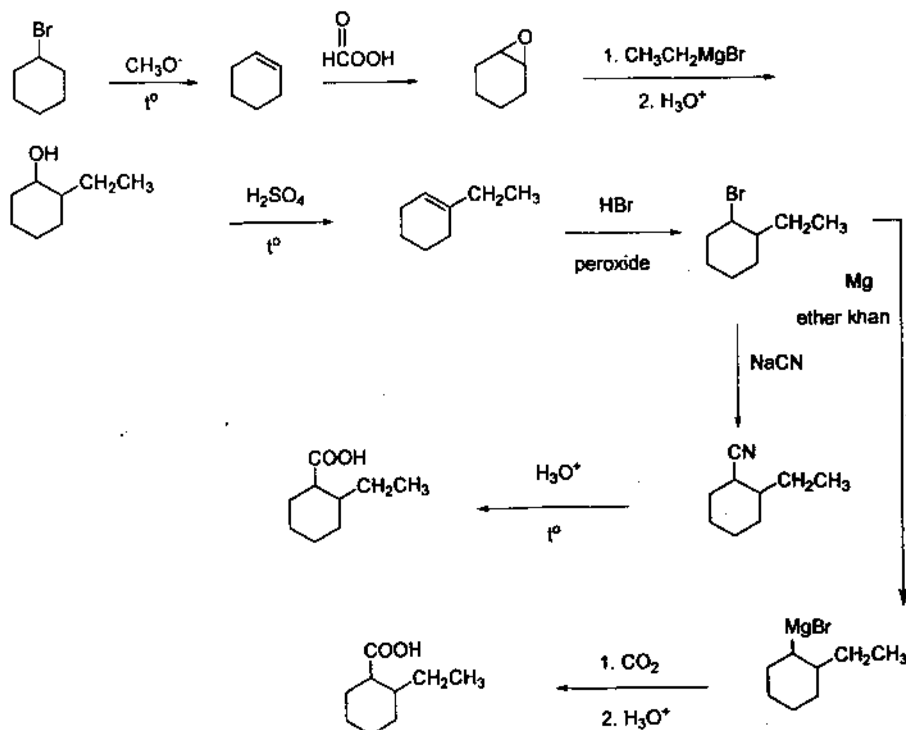




- Phương pháp thứ tư:



5.22. Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau đây:



MgBr; 1. (phenyl-MgBr); 2. H_3O^+; OH; KMnO$_4$, t°; COOH

1. Br_2, $FeBr_3$; 2. Al_2O_3, t°; 3. H_2/Pt; COOH

Br; Mg, ether khan; MgBr; 1. CO_2; 2. H_3O^+

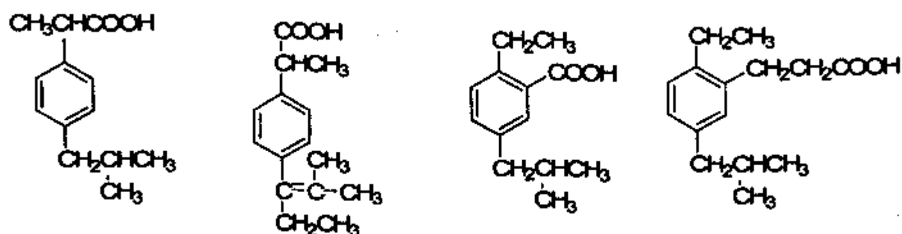
MgBr, CH_2CH_3; 1. $H_2C{-}CH_2$ (O); 2. H_3O^+; CH_2CH_2OH, CH_2CH_3; PBr_3, Pyridine; CH_2CH_2Br, CH_2CH_3; CH_3O^-, t°

$CH{=}CH_2$, CH_2CH_3; Br_2, CCl_4; Br, $CHCH_2Br$, CH_2CH_3; $NaNH_2$, t°; $C{\equiv}CH$, CH_2CH_3

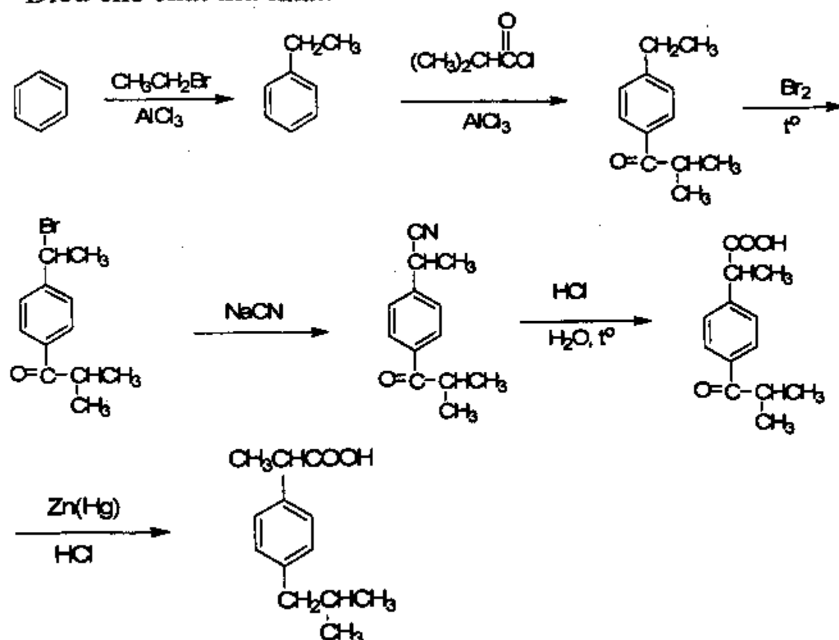
H_2O, H_2SO_4, $HgSO_4$

O, $\overset{\|}{C}CH_3$, CH_2CH_3; 1. CH_3CH_2MgBr; 2. H_3O^+; OH, $CH_3CH_2{-}CCH_3$, CH_2CH_3

5.23. Chỉ sử dụng benzene, CH_3CH_2Br, $(CH_3)_2COCl$, $AlCl_3$, Br_2, NaCN, HCl, H_2O, Zn, Hg, Mg, ether khan, ethylene oxide, NBS, HBr, H_2SO_4, và Pyridine, hãy điều chế các chất sau đây:



* Điều chế chất thứ nhất:



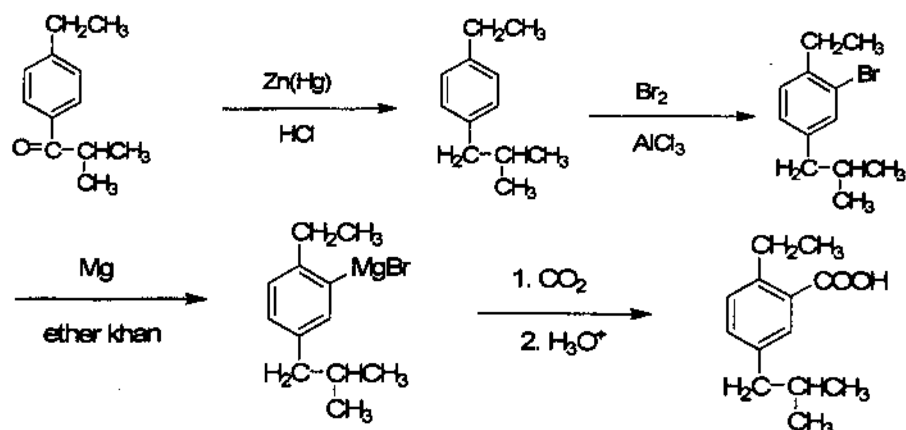
* Điều chế chất thứ hai:

$CH_3CH_2Br \xrightarrow[\text{ether khan}]{Mg} CH_3CH_2MgBr$ $\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ p\text{-}(CH_3CH_2)C_6H_4\text{-}C(=O)\text{-}CH(CH_3)CH_3}$

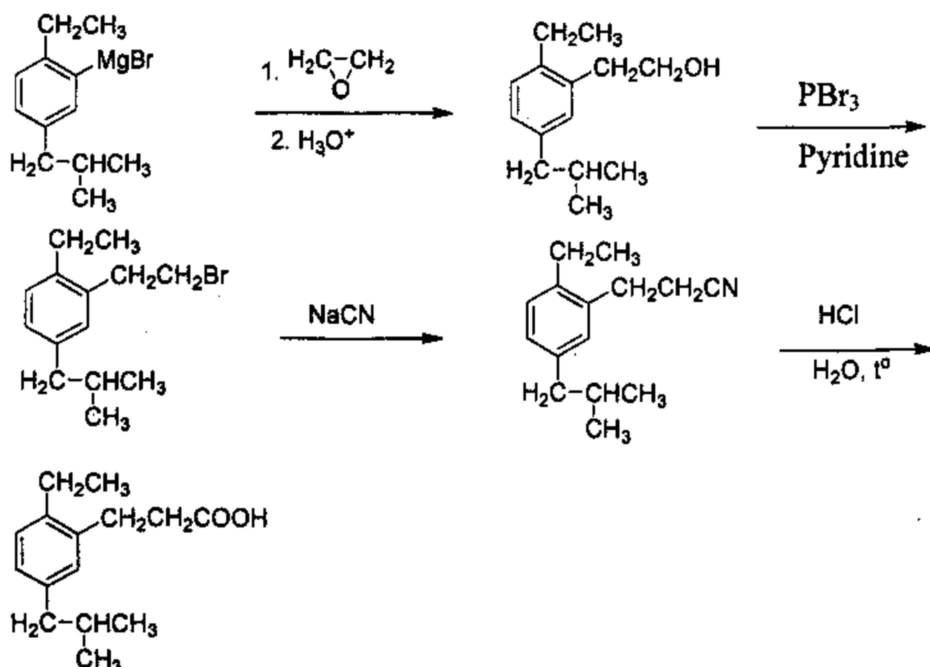
$p\text{-}(CH_3CH_2)C_6H_4\text{-}C(OH)(CH_2CH_3)\text{-}CH(CH_3)CH_3 \xrightarrow[t^o]{H_2SO_4} p\text{-}(CH_3CH_2)C_6H_4\text{-}C(CH_2CH_3)=C(CH_3)\text{-}CH_3 \xrightarrow[t^o]{NBS} p\text{-}(CH_3CHBr)C_6H_4\text{-}C(CH_2CH_3)=C(CH_3)\text{-}CH_3$

$\xrightarrow{NaCN} p\text{-}(CH_3CH(CN))C_6H_4\text{-}C(CH_2CH_3)=C(CH_3)\text{-}CH_3 \xrightarrow[H_2O,\ t^o]{HCl} p\text{-}(CH_3CH(COOH))C_6H_4\text{-}C(CH_2CH_3)=C(CH_3)\text{-}CH_3$

* Điều chế chất thứ ba:

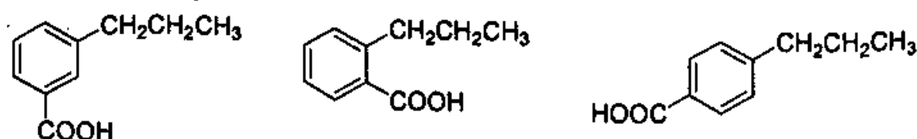


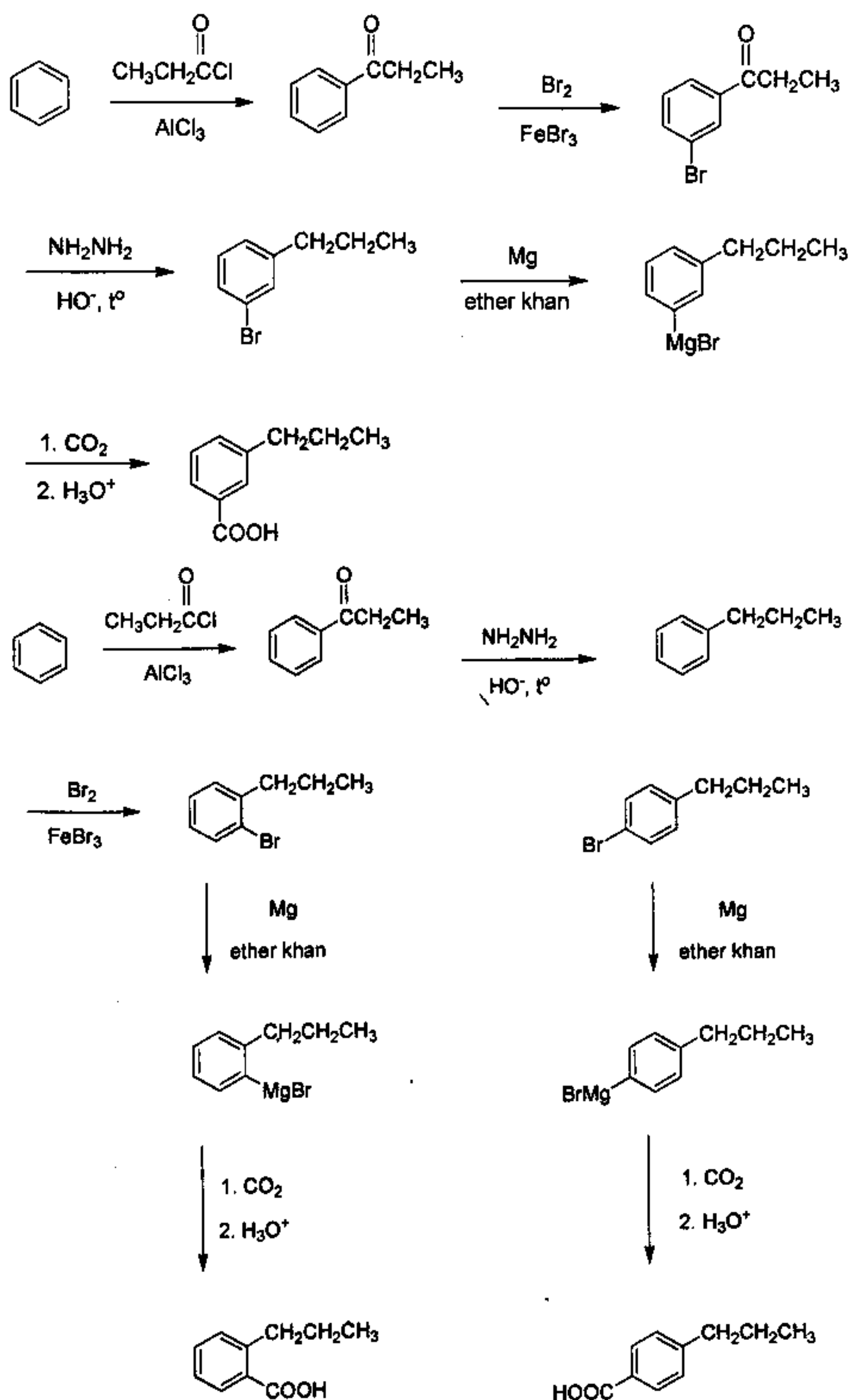
* Điều chế chất thứ tư:



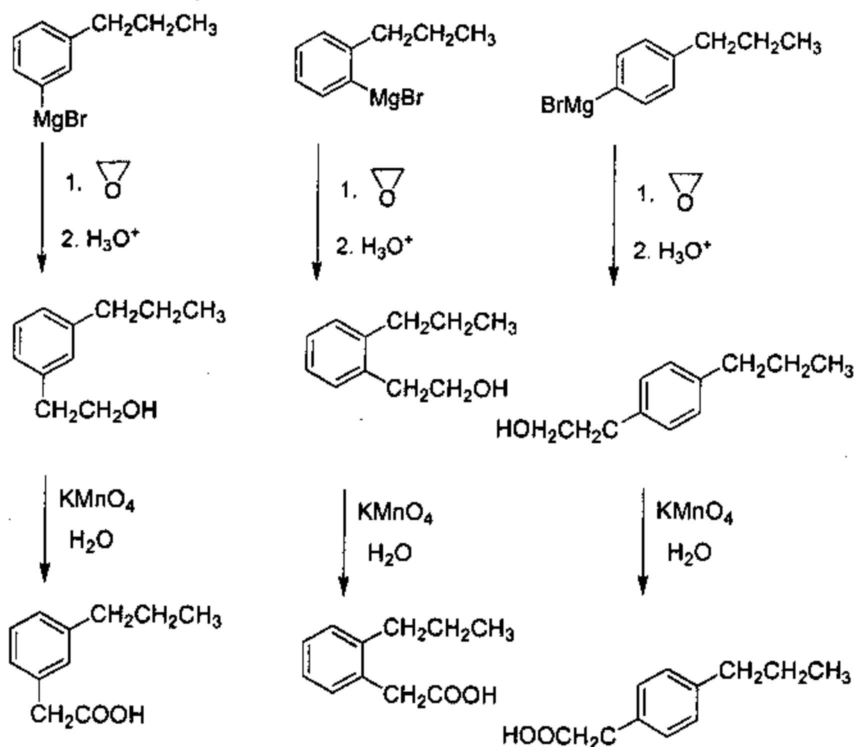
5.24. Chỉ sử dụng benzene, CH_3CH_2COCl, $AlCl_3$, Br_2, $FeBr_3$, NH_2NH_2, NaOH, CO_2, Mg, ether khan, ethylene oxide, $KMnO_4$, H_2O, HBr, PBr_3 và pyridine, hãy điều chế các chất sau đây:

* Điều chế dãy chất thứ nhất:

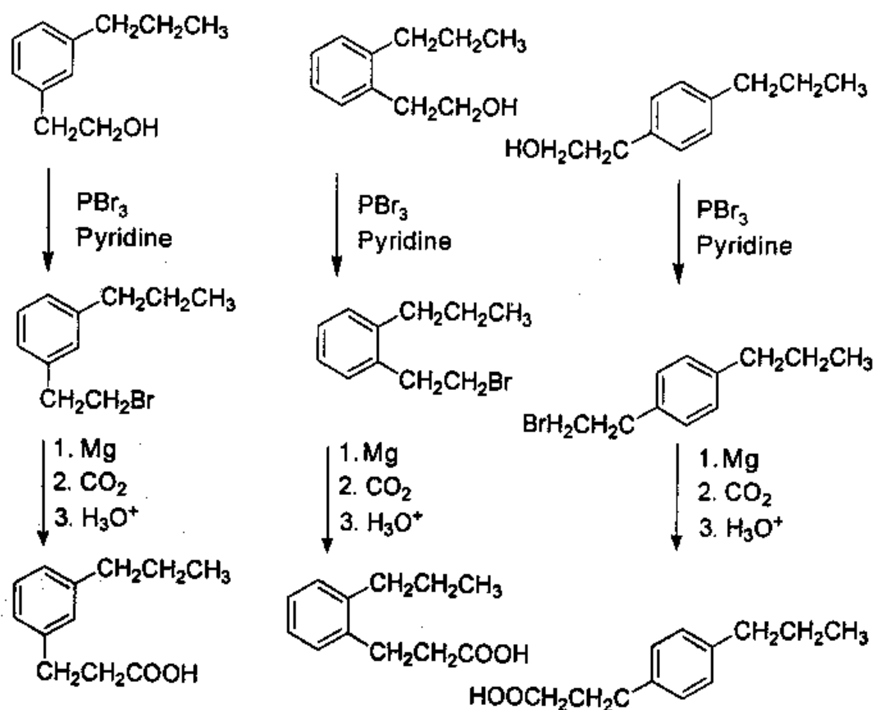



CH3CH2CCl
AlCl3
CCH2CH3
Br2
FeBr3
Br
NH2NH2
HO-, t°
CH2CH2CH3
Mg
ether khan
MgBr
1. CO2
2. H3O+
COOH
BrMg
HOOC

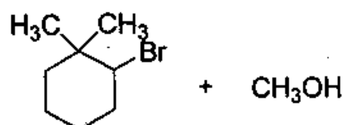
* Điều chế dãy chất thứ hai:



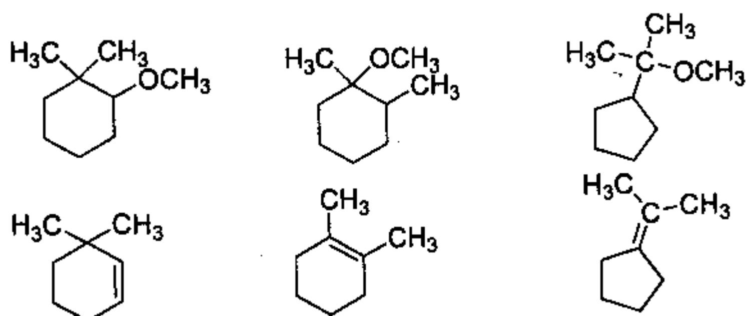
* Điều chế dãy chất thứ ba:



5.25. Khi thực hiện phản ứng sau đây:

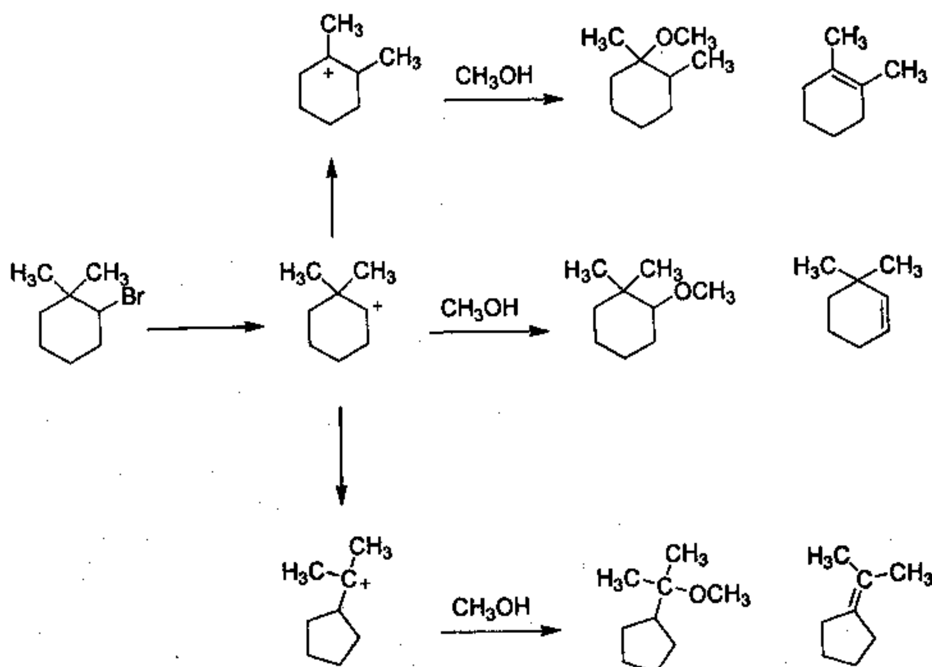


Kết quả thực nghiệm cho thấy thu được một hỗn hợp chứa các sản phẩm sau đây với những tỷ lệ khác nhau:



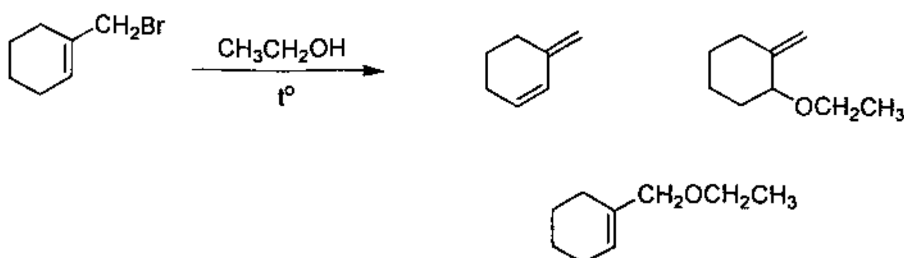
Giải thích sự hình thành các sản phẩm này:

- Các phản ứng xảy ra bao gồm các phản ứng tách loại và phản ứng thế ái nhân cạnh tranh với nhau. Do tác nhân ái nhân CH_3OH có tính ái nhân và tính base yếu, phản ứng xảy ra theo cơ chế đơn phân tử, đi qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian có khả năng chuyển vị:



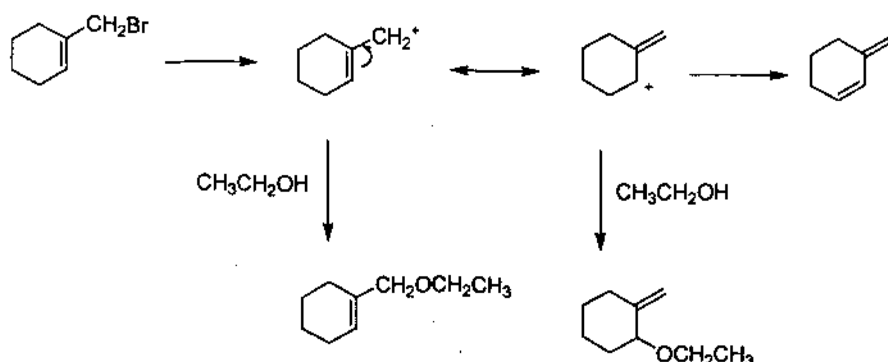
- Phản ứng chuyển vị carbocation từ vòng sáu cạnh thành vòng năm cạnh mặc dù khó xảy ra, nhưng vẫn có khả năng xảy ra, hình thành một lượng nhỏ sản phẩm thế và tách loại tương ứng.

5.26. Khi thực hiện phản ứng ethanol phân hợp chất sau đây, thu được ba sản phẩm như sau:

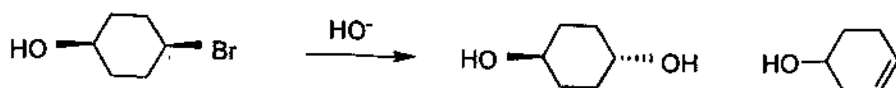


Giải thích sự hình thành các sản phẩm này:

Trong điều kiện này, có thể xảy ra cả phản ứng thế ái nhân và phản ứng tách loại. Do CH_3CH_2OH là tác nhân ái nhân yếu và có tính base yếu, cũng như là dung môi phân cực có proton, các phản ứng tách loại và thế sẽ xảy ra theo cơ chế loại đơn phân tử. Phản ứng sẽ đi qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian họ allyl, có khả năng chuyển vị do hiện tượng cộng hưởng. Từ đó hình thành các sản phẩm khác nhau như sau:



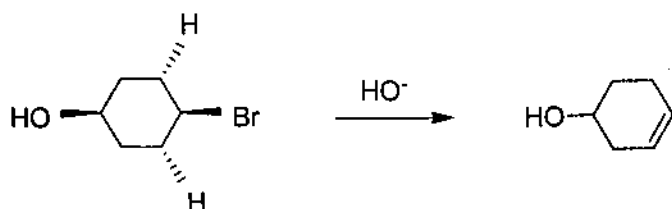
5.27. Khi xử lý *cis*-4-bromocyclohexanol hoặc *trans*-4-bromocyclohexanol với NaOH đậm đặc, xảy ra đồng thời cả phản ứng thế ái nhân và phản ứng tách loại. Trong đó, sản phẩm tách loại của hai phản ứng là như nhau. Tuy nhiên thực nghiệm cho thấy có thể thu được hai sản phẩm thế ái nhân khác nhau từ phản ứng của hai đồng phân nói trên.

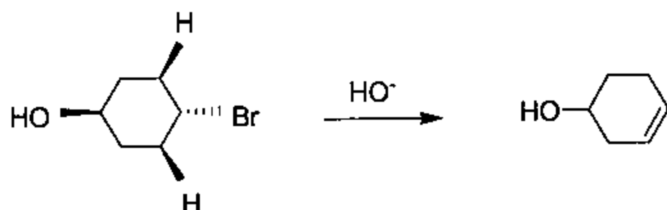




Giải thích sự hình thành các sản phẩm này:

- Cả hai đồng phân *cis*-4-bromocyclohexanol và *trans*-4-bromocyclohexanol cùng hình thành sản phẩm tách loại giống nhau, do cùng có hydrogen ở nguyên tử carbon β giống nhau, ở cấu dạng anti đối với nguyên tử Br.

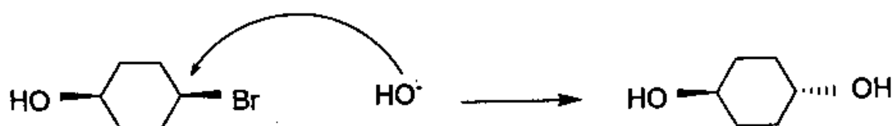




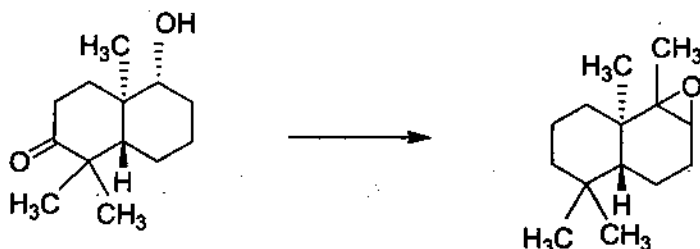
- Trường hợp phản ứng thế ái nhân, đồng phân *trans* có thể xảy ra phản ứng thế ái nhân nội phân tử, do nhóm –OH ở vị trí dễ tấn công vào carbon của liên kết C-Br về phía ngược lại so với nguyên tử Br:



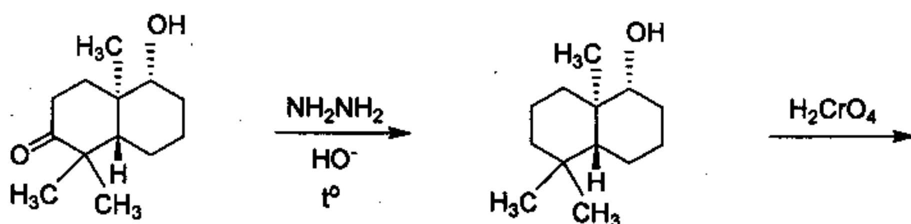
Trong khi đó, phản ứng của đồng *cis* không xảy ra hiện tượng này do nhóm –OH ở vị trí không thể tấn công vào carbon của liên kết C-Br về phía ngược lại so với nguyên tử Br. Thay vào đó, anion OH^- sẽ tấn công vào nguyên tử carbon của liên kết C-Br, hình thành sản phẩm thế tương ứng:

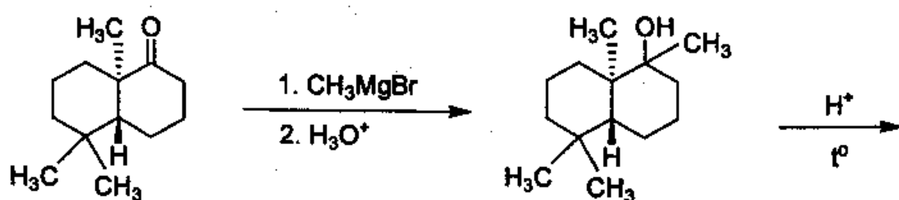


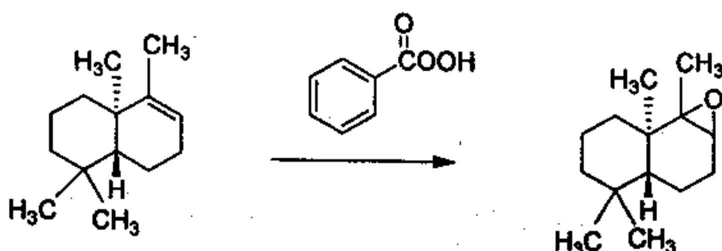
5.28. Trong quá trình tổng hợp một hợp chất họ fungitoxin được tìm thấy từ rong biển, người ta đã thực hiện quá trình chuyển hóa sau đây:



Trình bày các phản ứng được sử dụng trong quá trình tổng hợp nói trên:





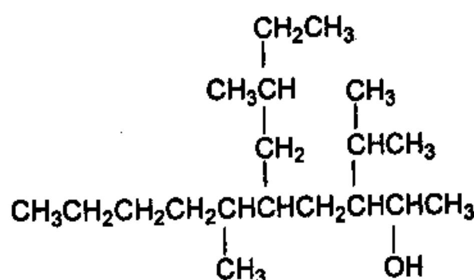


Chương 6

CÁC HỢP CHẤT ALCOHOL VÀ HỢP CHẤT PHENOL

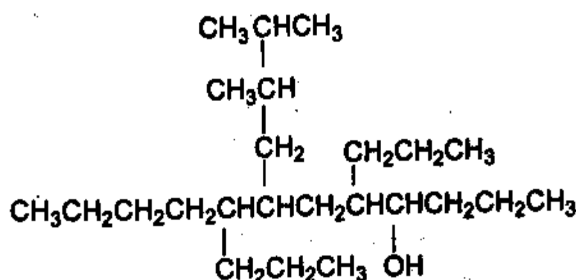
6.1. Gọi tên các hợp chất alcohol hoặc phenol sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

a)



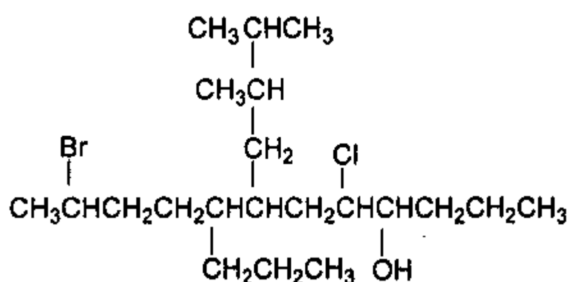
3-isopropyl-6-methyl-5-(2-methylbutyl)-2-decanol

b)



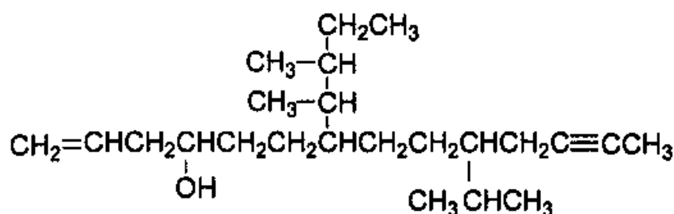
7-(2,3-dimethylbutyl)-5,8-dipropyl-4-dodecanol

c)



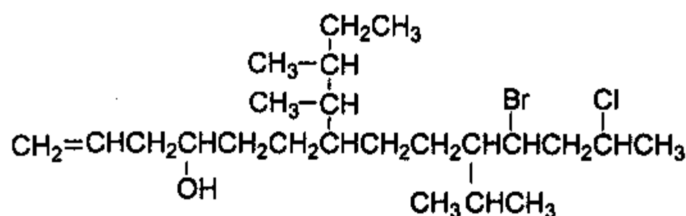
11-bromo-5-chloro-7-(2,3-dimethylbutyl)-8-propyl-4-dodecanol

d)



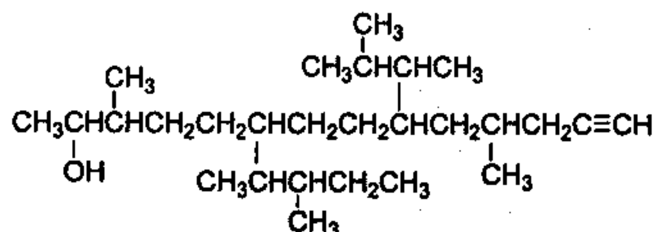
10-isopropyl-7-(3-methylpentan-2-yl)-1-tetradecen-12-yn-4-ol

e)



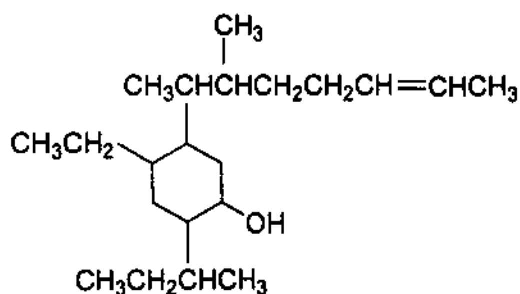
11-bromo-13-chloro-10-isopropyl-7-(3-methylpentan-2-yl)-1-tetradecen-4-ol

f)



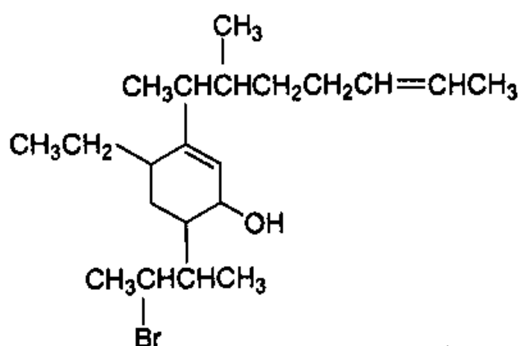
3,11-dimethyl-9-(3-methylbutan-2-yl)-6-(3-methylpentan-2-yl)-13-tetradecyn-2-ol

g)



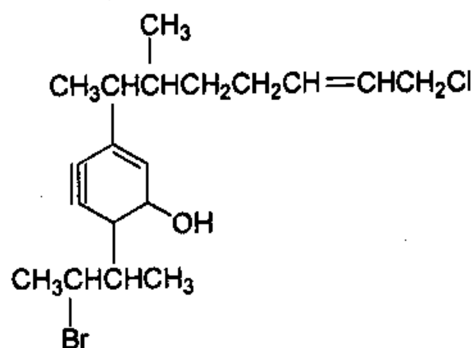
2-sec-butyl-4-ethyl-5-(3-methyloct-6-en-2-yl)cyclohexanol

h)



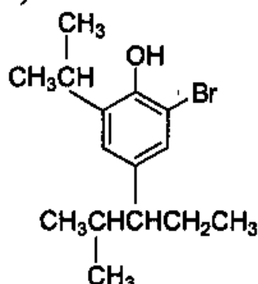
6-(3-bromobutan-2-yl)-4-ethyl-3-(3-methyloct-6-en-2-yl)-2-cyclohexenol

i)



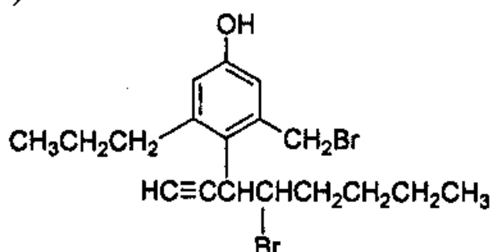
6-(3-bromobutan-2-yl)-3-(8-chloro-3-methyloct-6-en-2-yl)-2-cyclohexen-4-ynol

k)



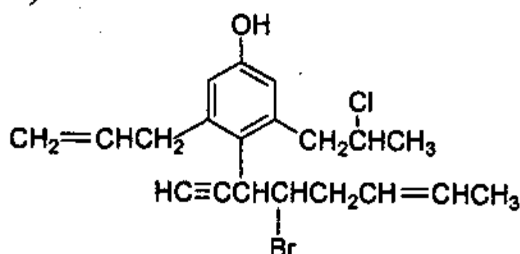
2-bromo-6-isopropyl-4-(2-methylpentan-3-yl)phenol

l)



3-(bromomethyl)-4-(4-bromooct-1-yn-3-yl)-5-propylphenol

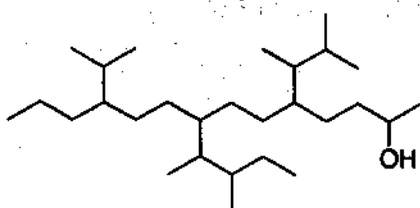
m)



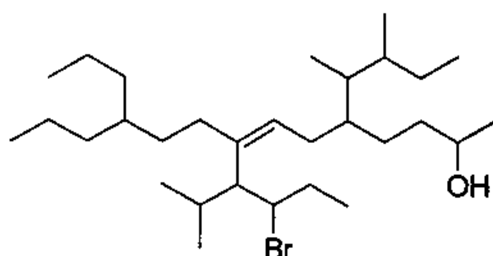
3-allyl-4-(4-bromooct-6-en-1-yn-3-yl)-5-(2-chloropropyl)phenol

6.2. Xác định công thức cấu tạo của các hợp chất alcohol hay phenol có tên sau đây, để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần viết đầy đủ:

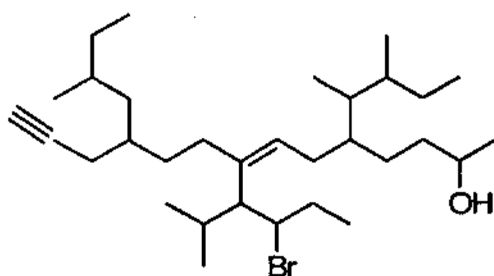
a) 11-isopropyl-5-(3-methylbutan-2-yl)-8-(3-methylpentan-2-yl)-2-tetradecanol:



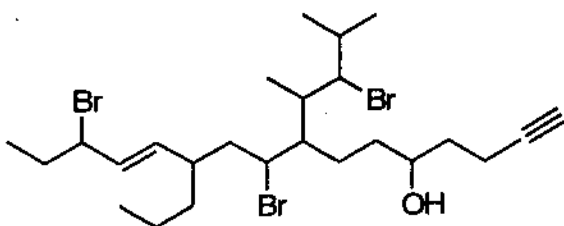
b) (*Z*)-8-(4-bromo-2-methylhexan-3-yl)-5-(3-methylpentan-2-yl)-11-propyl-7-tetradecen-2-ol



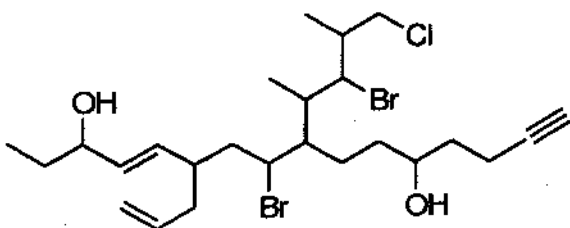
c) (Z)-8-(4-bromo-2-methylhexan-3-yl)-13-methyl-5-(3-methylpentan-2-yl)-11-(prop-2-ynyl)-7-pentadecen-2-ol



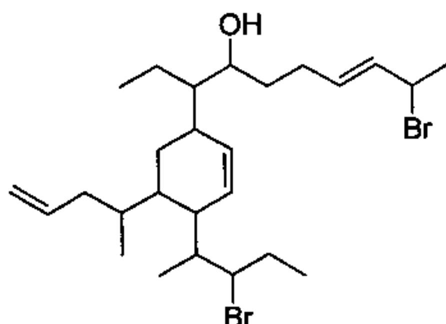
d) (*E*)-9,14-dibromo-8-(3-bromo-4-methylpentan-2-yl)-11-propyl-12-hexadecen-1-yn-5-ol



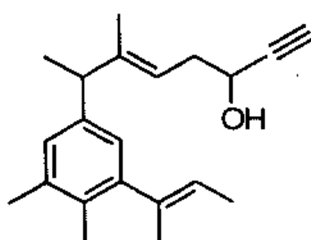
e) (*E*)-6-allyl-8-bromo-9-(3-bromo-5-chloro-4-methylpentan-2-yl)-4-hexadecen-15-yne-3,12-diol



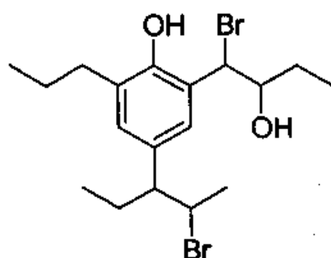
f) (*E*)-9-bromo-3-(4-(3-bromopentan-2-yl)-5-(pent-4-en-2-yl)cyclohex-2-enyl)-7-decen-4-ol



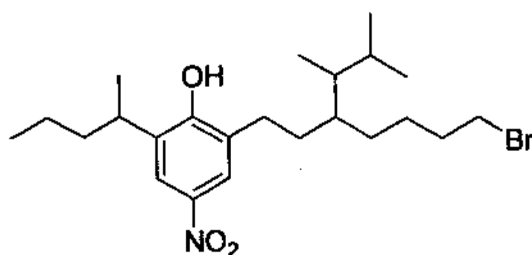
g) (*E*)-7-(3-((*E*)-but-2-en-2-yl)-4,5-dimethylphenyl)-6-methyl-5-octen-1-yn-3-ol



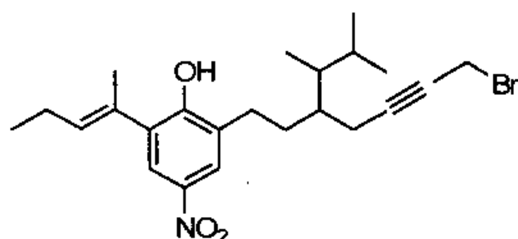
h) 2-(1-bromo-2-hydroxybutyl)-4-(2-bromopentan-3-yl)-6-propylphenol



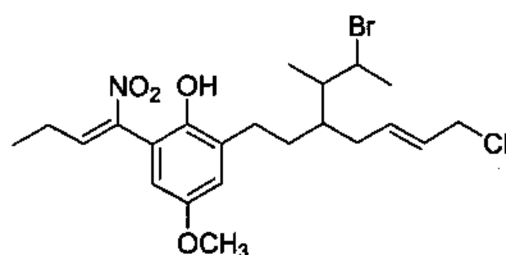
i) 2-(7-bromo-3-(3-methylbutan-2-yl)heptyl)-4-nitro-6-(pentan-2-yl)phenol



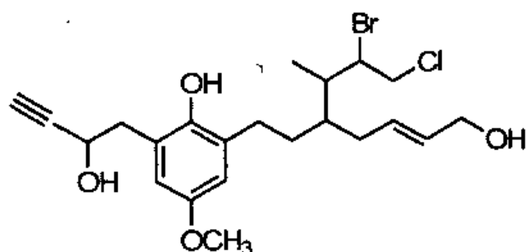
k) (E)-2-(7-bromo-3-(3-methylbutan-2-yl)hept-5-ynyl)-4-nitro-6-(pent-2-en-2-yl)phenol



l) 2-((*E*)-3-(3-bromobutan-2-yl)-7-chlorohept-5-enyl)-4-methoxy-6-((*Z*)-1-nitrobut-1-enyl)phenol

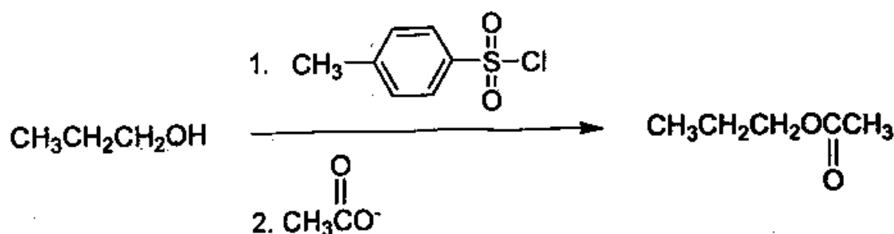


m) (*E*)-2-(3-(3-bromo-4-chlorobutan-2-yl)-7-hydroxyhept-5-enyl)-6-(2-hydroxybut-3-ynyl)-4-methoxyphenol

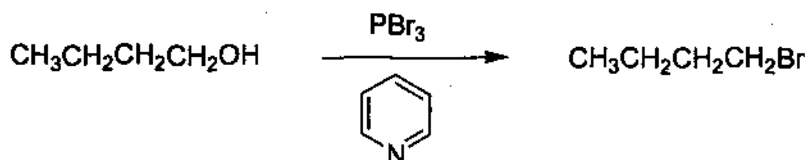


6.3. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây, chưa quan tâm đến các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

a)

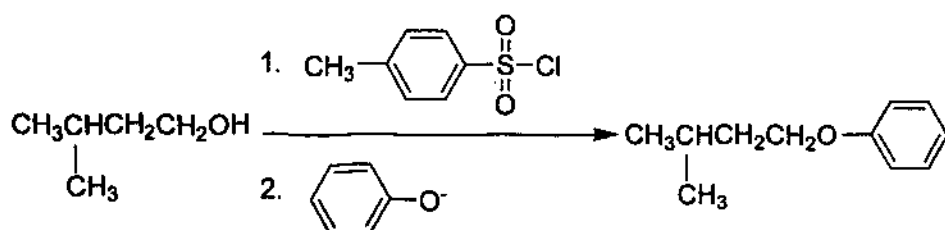


b)



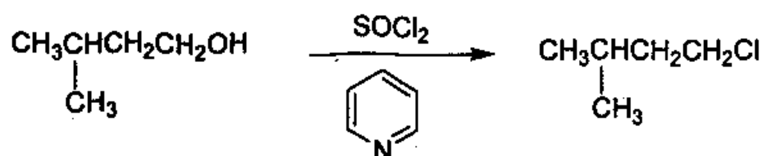
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
PBr_3
N
$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$

c)



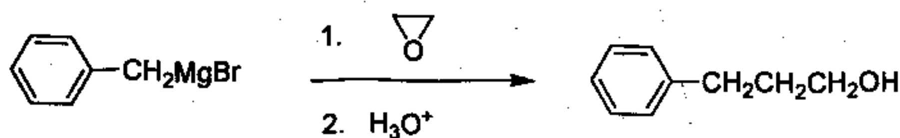
1. CH_3
O
S
Cl
O
$CH_3CHCH_2CH_2OH$
CH_3
2.
O^-
$CH_3CHCH_2CH_2O$
CH_3

d)



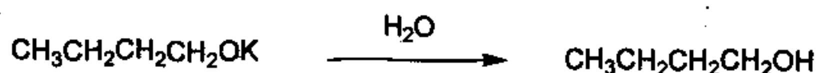
$CH_3CHCH_2CH_2OH$
CH_3
$SOCl_2$
N
$CH_3CHCH_2CH_2Cl$
CH_3

e)



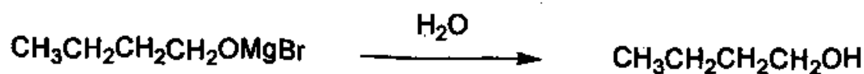
CH_2MgBr
1.
O
2. H_3O^+
$CH_2CH_2CH_2OH$

f)



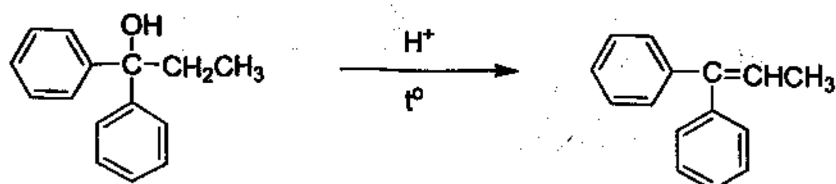
$CH_3CH_2CH_2CH_2OK$
H_2O
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

g)



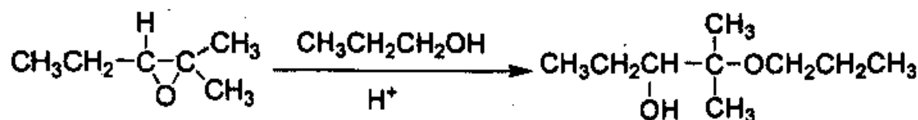
$CH_3CH_2CH_2CH_2OMgBr$
H_2O
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

h)

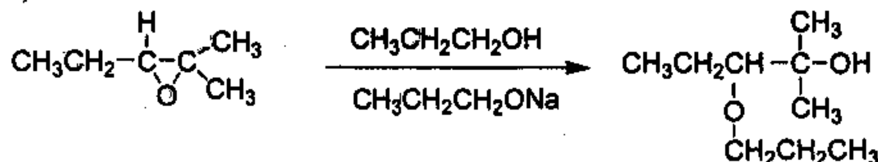


OH
C
CH_2CH_3
H^+
t^o
C=CHCH$_3$

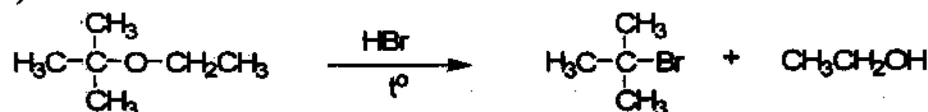
i)



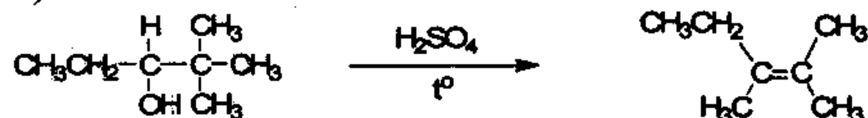
k)



l)

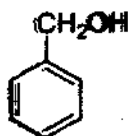


m)

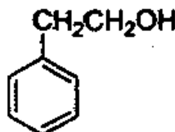


6.4. Khi các cặp hợp chất alcohol sau đây được xử lý với H_2SO_4 đậm đặc ở nhiệt độ cao, hợp chất nào tham gia phản ứng tách loại hình thành alkene dễ dàng hơn:

a)

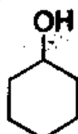


hay

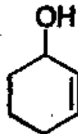


- Hợp chất thứ hai tham gia phản ứng tách nước dễ hơn, hợp chất thứ nhất không tham gia phản ứng tách loại do không chứa hydrogen ở carbon β.

b)

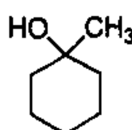


hay

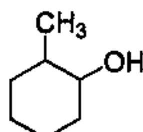


- Hợp chất thứ hai tham gia phản ứng tách loại dễ hơn, do hình thành carbocation trung gian bậc hai họ allyl bền hơn carbocation bậc hai thông thường.

c)

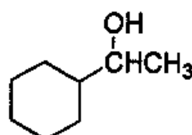


hay

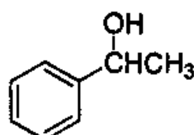


- Hợp chất thứ nhất tham gia phản ứng tách loại dễ hơn, do hình thành carbocation trung gian bậc ba bền hơn carbocation bậc hai

d)

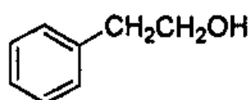


hay

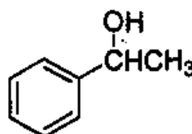


- Hợp chất thứ hai tham gia phản ứng tách loại dễ hơn, do hình thành carbocation trung gian bậc hai họ benzyl bền hơn carbocation bậc hai thông thường.

e)

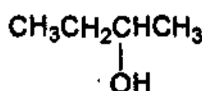


hay

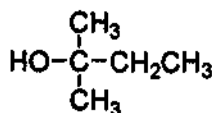


- Hợp chất thứ hai tham gia phản ứng tách loại dễ hơn, do hình thành carbocation trung gian bậc hai họ benzyl bền hơn carbocation bậc nhất.

f)



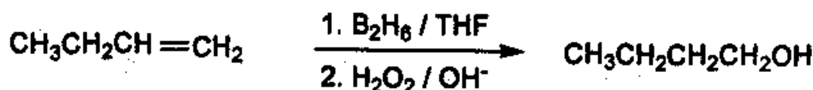
hay



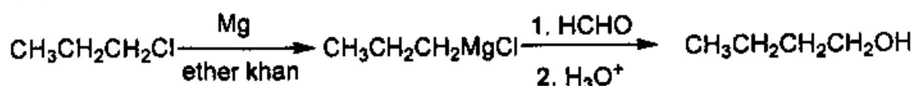
- Hợp chất thứ hai tham gia phản ứng tách loại dễ hơn, do hình thành carbocation trung gian bậc ba bền hơn carbocation bậc hai.

6.5. Viết các phương trình phản ứng, chỉ rõ các tác nhân cần thiết phải sử dụng, để điều chế 1-butanol bằng các phương pháp sau đây:

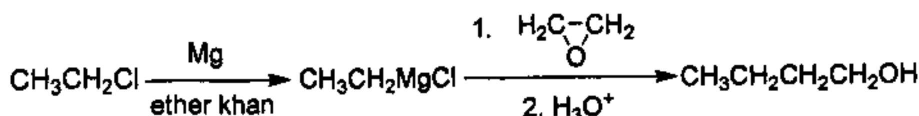
a) phương pháp hydrobo – oxy hóa alkene:



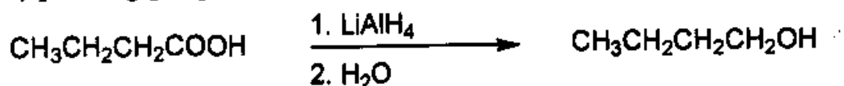
b) phương pháp sử dụng tác nhân Grignard:



c) phương pháp sử dụng tác nhân Grignard khác với câu b):

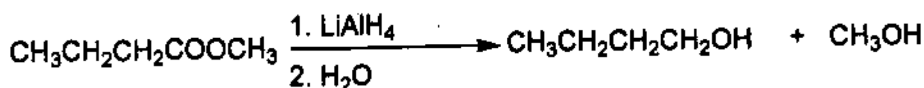


d) phương pháp đi từ carboxylic acid



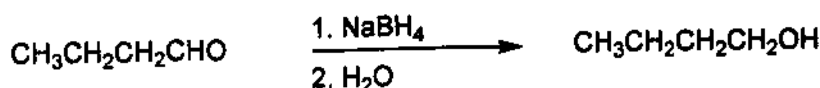
- Lưu ý các tác nhân khử khác như H_2 / Pt, $NaBH_4$ ... không có khả năng khử carboxylic acid một cách hiệu quả.

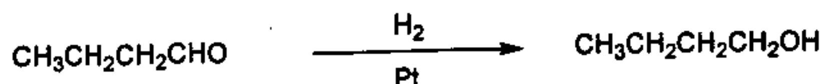
e) phương pháp đi từ ester:





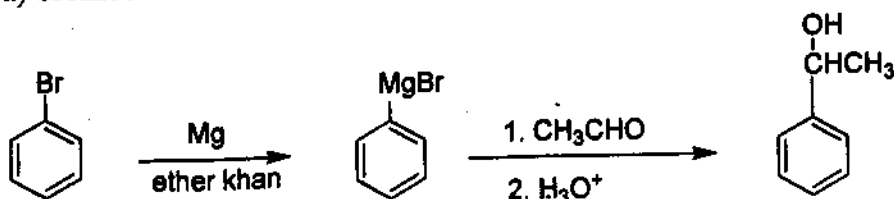
f) phương pháp đi từ aldehyde



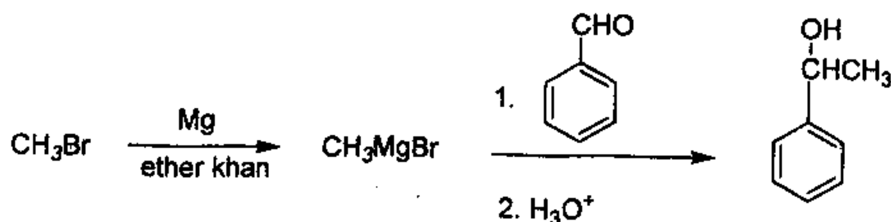


6.6. Viết các phương trình phản ứng chỉ rõ các phương pháp điều chế 1-phenylethanol từ một trong các tác chất sau đây, sử dụng thêm các hóa chất tự chọn khác:

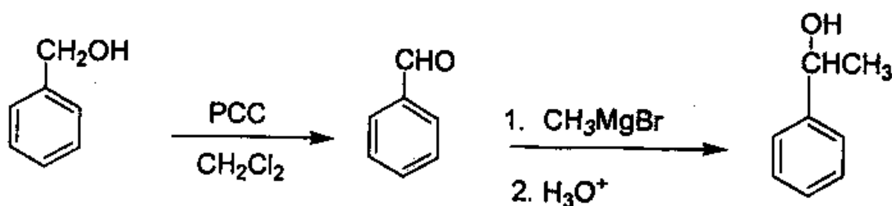
a) bromobenzene:



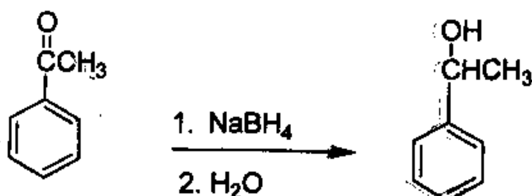
b) benzaldehyde:



c) benzyl alcohol:

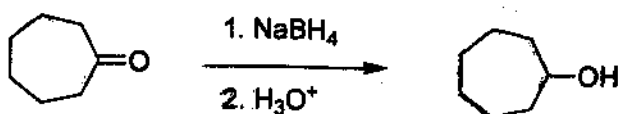


d) acetophenone:

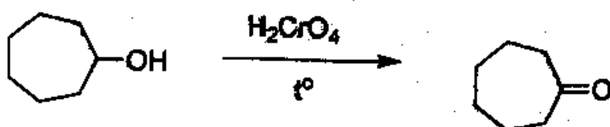


6.7. Thực hiện các chuyển hóa sau đây, sử dụng thêm hóa chất hữu cơ hoặc vô cơ tự chọn khác:

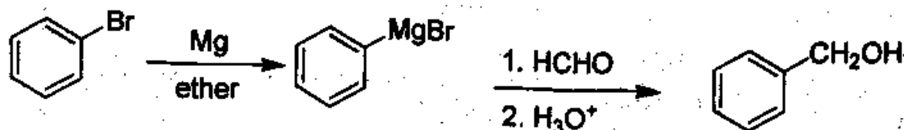
a) cycloheptanol từ cycloheptanone:



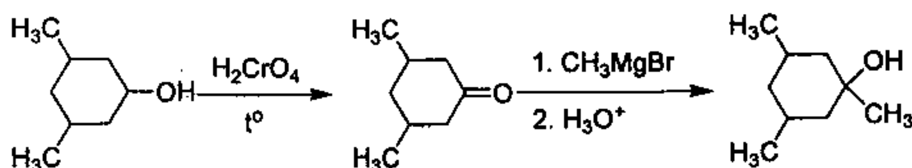
b) cycloheptanone từ cycloheptanol:



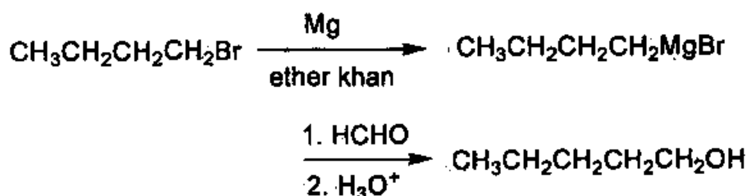
c) benzyl alcohol từ benzaldehyde:



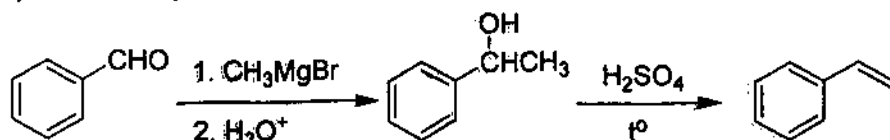
d) 3,5-dimethylcyclohexanol thành 1,3,5-trimethylcyclohexanol:



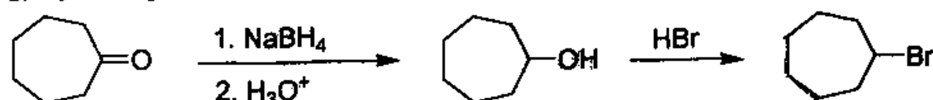
e) butyl bromide thành pentyl alcohol:



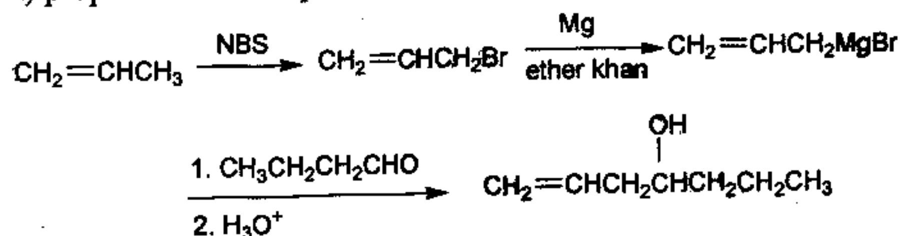
f) benzaldehyde thành styrene:



g) cycloheptanone thành cycloheptyl bromide:

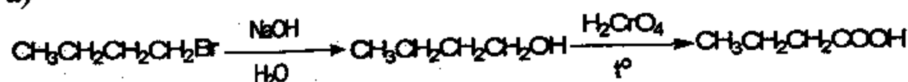


h) propene thành 1-hepten-4-ol

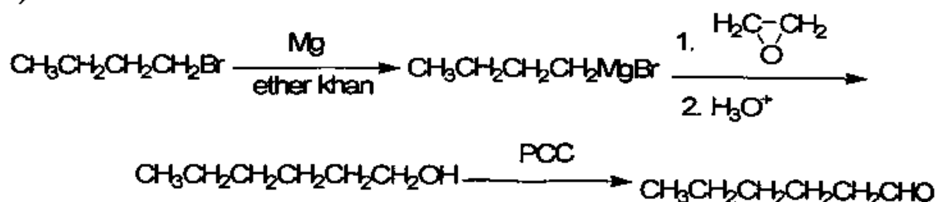


6.8. Sử dụng tác chất đã cho, cùng với các chất hữu cơ tự chọn chứa không quá hai nguyên tử carbon và các chất vô cơ tự chọn, hãy thực hiện các quá trình tổng hợp sau đây:

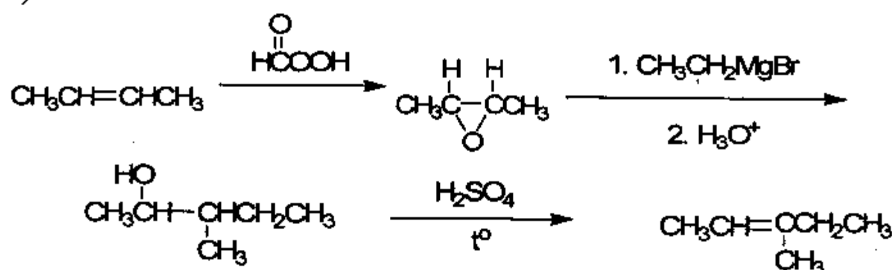
a)



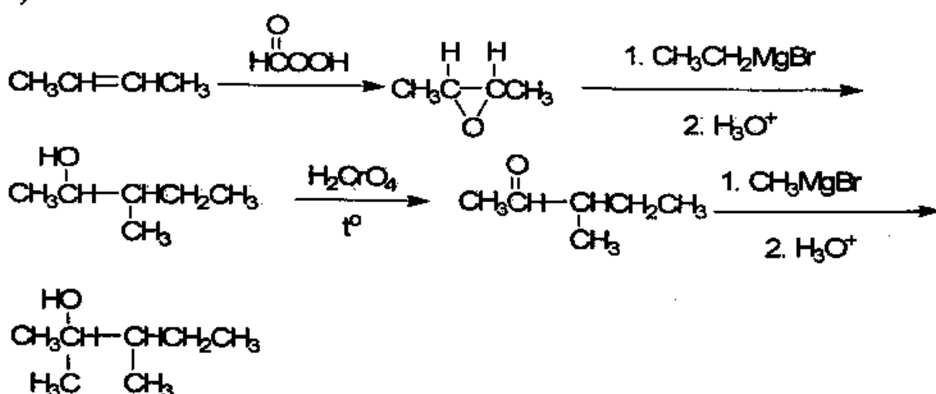
b)



c)

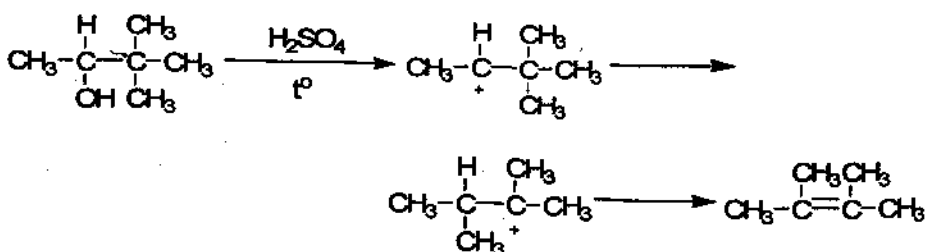


d)

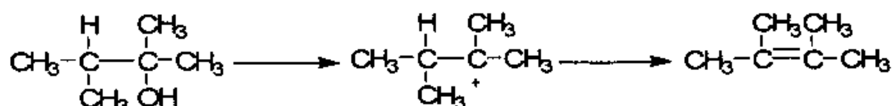


6.9. Khi được đun nóng với H_2SO_4 đậm đặc ở nhiệt độ cao, cả hai hợp chất 3,3-dimethyl-2-butanol và 2,3-dimethyl-2-butanol đều hình thành cùng một sản phẩm alkene. Giải thích hiện tượng này:

- Phản ứng của 3,3-dimethyl-2-butanol xảy ra qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian bậc hai, có khả năng chuyển vị thành cation bậc ba bền hơn:



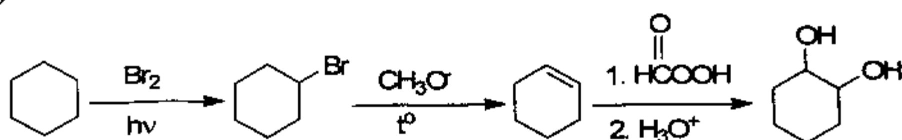
- Phản ứng của 2,3-dimethyl-2-butanol cũng xảy ra qua giai đoạn hình thành carbocation trung gian bậc ba bền, không có khả năng chuyển vị. Carbocation này có cấu trúc tương tự cation đã chuyển vị của trường hợp phản ứng của 3,3-dimethyl-2-butanol:



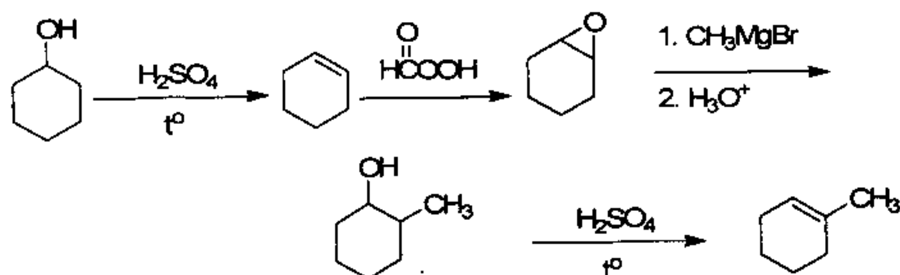
- Trong hai trường hợp nói trên, phản ứng của 2,3-dimethyl-2-butanol xảy ra nhanh hơn do đây là alcohol bậc ba, sẽ tham gia phản ứng tách loại dễ hơn alcohol bậc hai là 3,3-dimethyl-2-butanol.

6.10. Sử dụng tác chất đã cho, cùng với các chất hữu cơ tự chọn chứa không quá hai nguyên tử carbon và các chất vô cơ tự chọn, hãy thực hiện các quá trình tổng hợp sau đây:

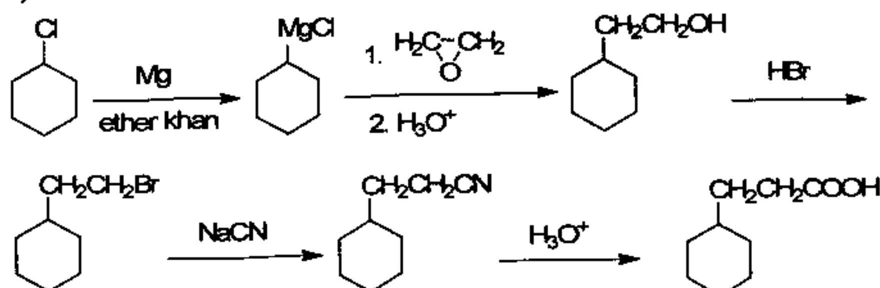
a)



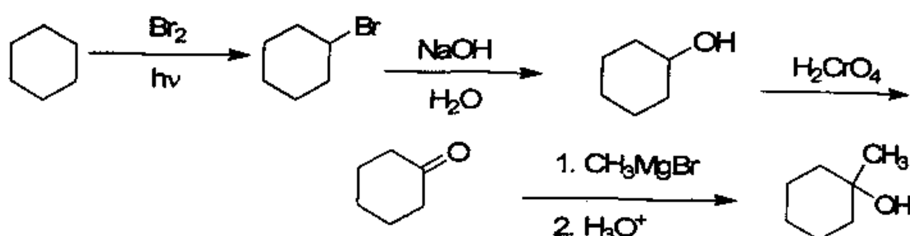
b)



c)

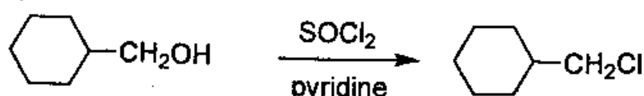


d)

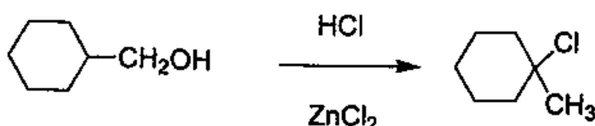


6.11. Những tác nhân tốt nhất nên sử dụng để thực hiện các chuyển hóa sau đây là gì:

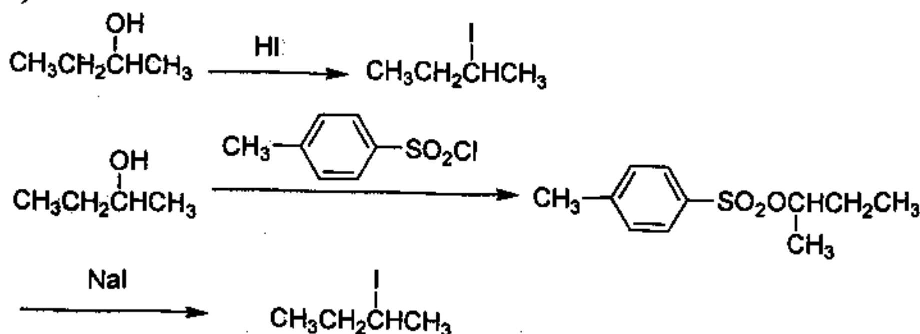
a)



- Nên sử dụng các tác nhân như $SOCl_2$ + pyrindine, PCl_5 + pyridine, do sử dụng các tác nhân như HCl / $ZnCl_2$ hoặc HCl / H_2SO_4 có khả năng xảy ra phản ứng chuyển vị.

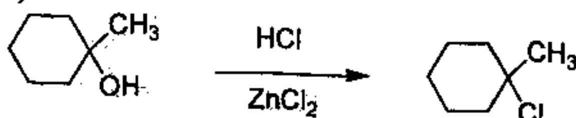


b)



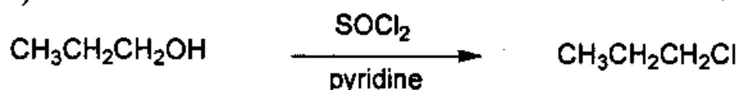
- Trong trường hợp này, phản ứng chuyển vị không có khả năng xảy ra, nên có thể sử dụng tác nhân phản ứng là HI. Nếu muốn phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N2 để sản phẩm có cấu hình ngược với cấu hình của rượu ban đầu, có thể sử dụng tác nhân là *para*-toluenesulfonate và tiếp theo đó là NaI như trên.

c)



- Có thể sử dụng tác nhân là HCl / $ZnCl_2$ do phản ứng trong trường hợp này không xảy ra sự chuyển vị từ một carbocation bậc ba bền về một carbocation bậc hai kém bền hơn. Trong trường hợp này, không nên sử dụng con đường tổng hợp với tác nhân là *para*-toluenesulfonate do nguyên liệu ban đầu có cấu trúc không gian lớn không thuận lợi cho phản ứng S_N2.

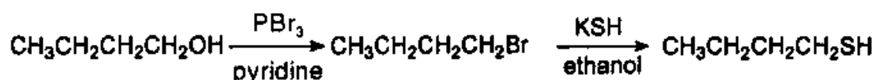
d)



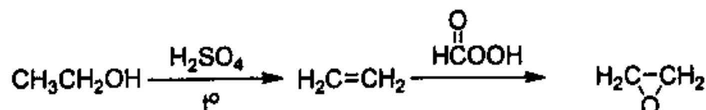
- Về nguyên tắc, có thể sử dụng tác nhân HCl / $ZnCl_2$ hay HCl / H_2SO_4 để thực hiện phản ứng thế trong trường hợp này. Tuy nhiên do hợp chất alcohol bậc một có khả năng phản ứng thấp, nên có thể sử dụng tác nhân $SOCl_2$ / pyridine để tăng tốc độ phản ứng.

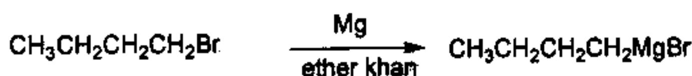
6.12. Trình bày các phản ứng trong quy trình tổng hợp các hợp chất sau đây từ alcohol chứa không quá bốn nguyên tử carbon cùng với các tác nhân hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

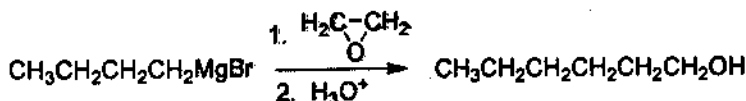
a) 1-butanethiol



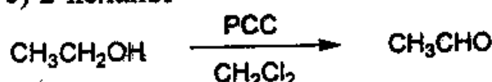
b) 1-hexanol

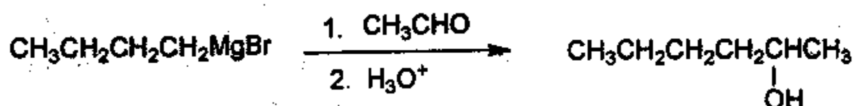




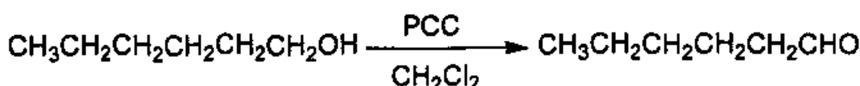


c) 2-hexanol

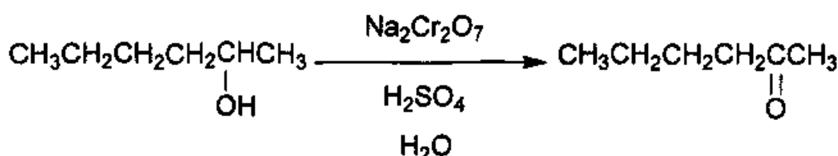




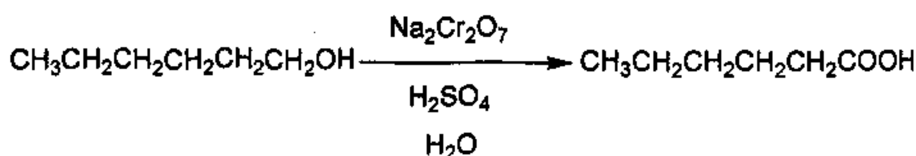
d) hexanal



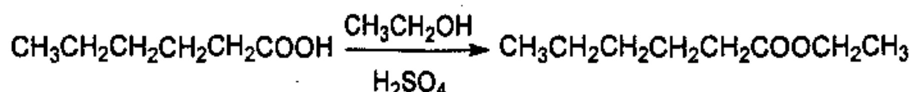
e) 2-hexanone



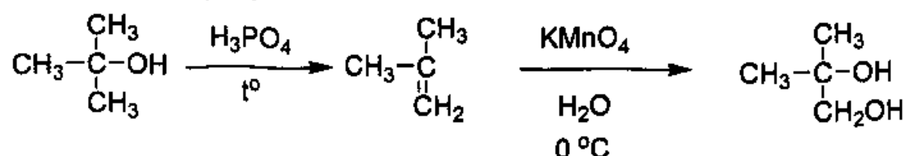
f) hexanoic acid



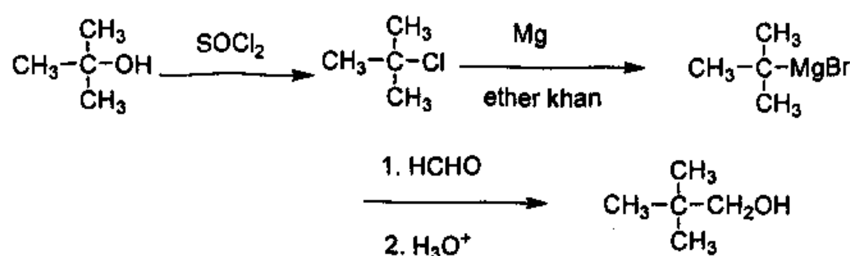
g) ethyl hexanoate



h) 2-methyl-1,2-propanediol



i) 2,2-dimethylpropanal



6.13. Giải thích tại sao (*S*)-2-butanol có xu hướng hình thành hỗn hợp racemic của 2-butanol khi xử lý với H_2SO_4 đậm đặc ở nhiệt độ cao:

- Khi xử lý (*S*)-2-butanol với H_2SO_4 đậm đặc ở nhiệt độ cao, phản ứng tách nước xảy ra, hình thành carbocation trung gian. Nguyên tử

carbon bất đối xứng chuyển từ trạng thái lai hóa sp^3 sang sp^2 không còn tính bất đối xứng. Do cation có tính phẳng, phân tử nước có mặt trong hỗn hợp phản ứng có thể tấn công vào cả hai phía, hình thành cả (*S*)-2-butanol và (*R*)-2-butanol:

(*S*) $\xrightarrow[t^o]{H^+}$ → $CH_3CH_2C^+(H)CH_3$ + H_2O

$\downarrow H_2O$

(*S*) (*R*) $\xleftarrow{-H^+}$

6.14. Bắt đầu bằng (*R*)-1-deuterio-1-propanol, sử dụng những phương pháp nào để có thể điều chế được các hợp chất sau đây:

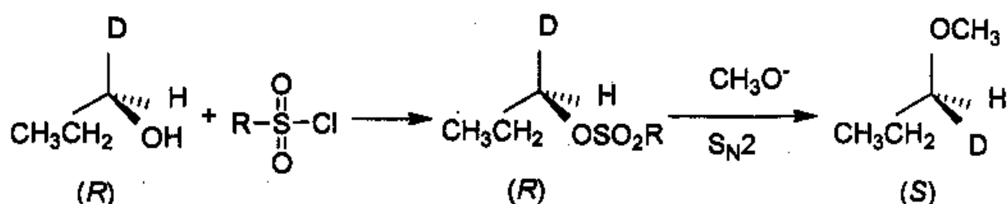
a) (*S*)-1-deuterio-1-propanol

(*R*) + $R-SO_2-Cl$ → $CH_3CH_2CHD-OSO_2R$ (*R*) $\xrightarrow[S_N2]{HO^-}$ (*S*)

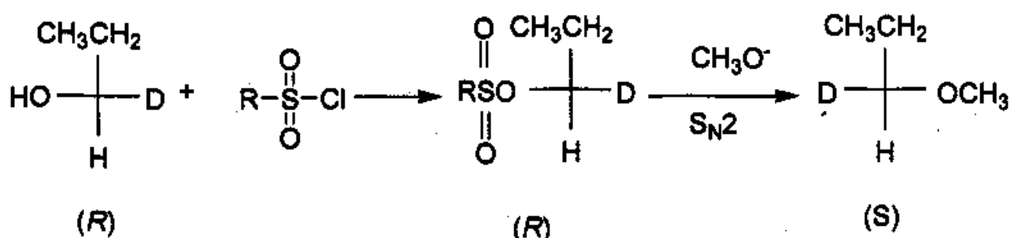
Hoặc

(*R*) + $R-SO_2-Cl$ → $RSO_2O-CHD(CH_2CH_3)$ (*R*) $\xrightarrow[S_N2]{HO^-}$ (S)

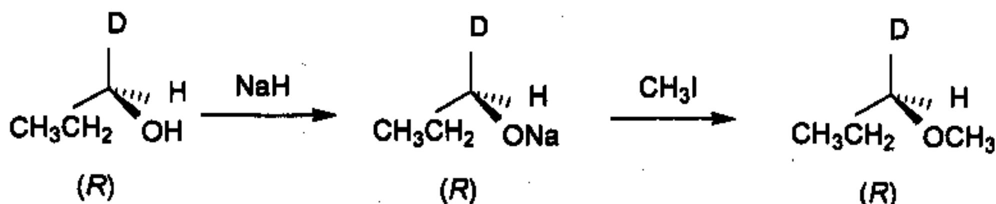
b) (*S*)-1-deuterio-1-methoxypropane



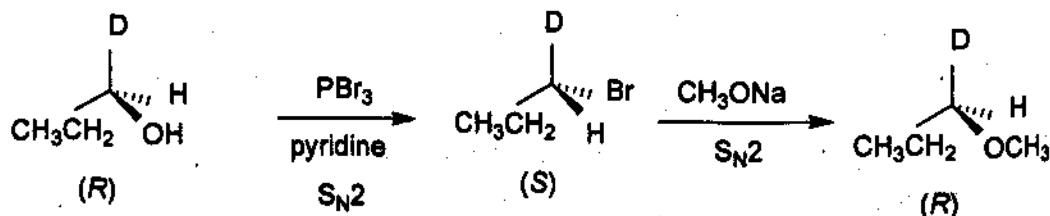
Hoặc



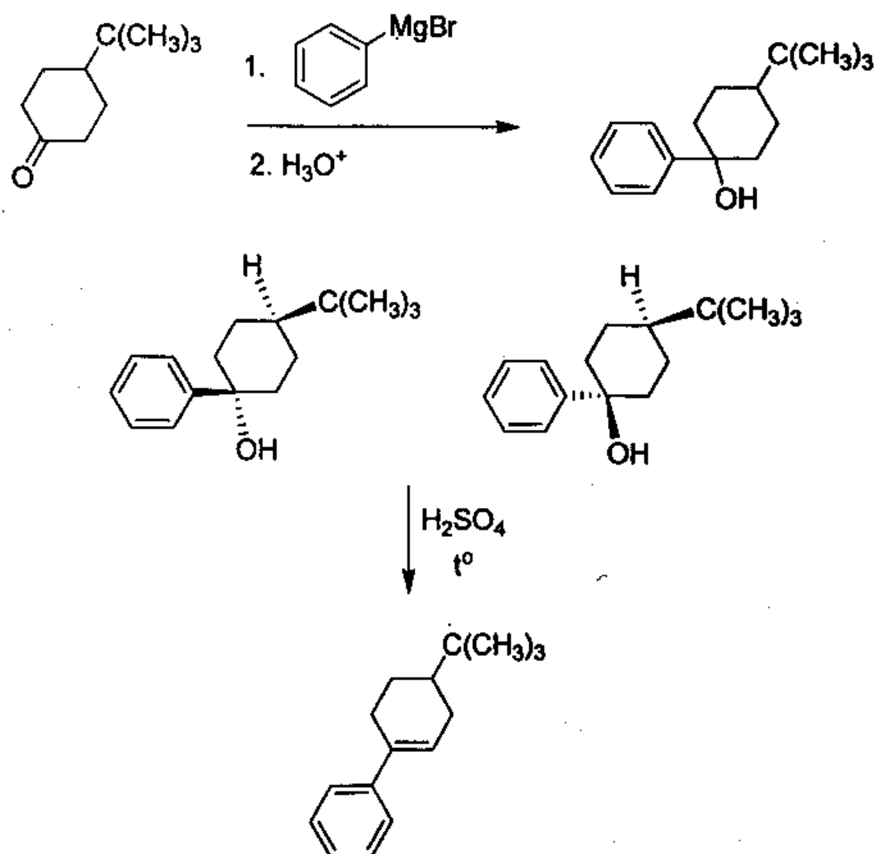
c) (*R*)-1-deuterio-1-methoxypropane



Hoặc



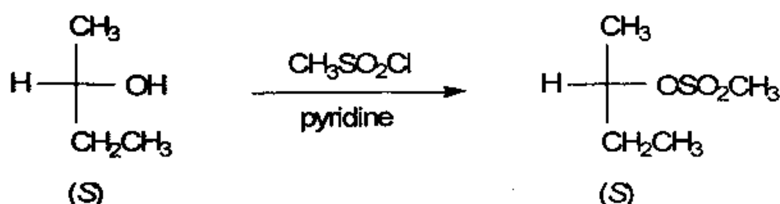
6.15. Thực hiện phản ứng giữa phenylmagnesium bromide và 4-*tert*-butylcyclohexanone, sau đó thủy phân sản phẩm với sự có mặt của acid, sẽ thu được hỗn hợp một đôi đối quang của hai alcohol bậc ba. Cả hai alcohol này khi được xử lý với H_2SO_4 ở nhiệt độ cao sẽ hình thành cùng một alkene. Viết các phương trình phản ứng xảy ra:



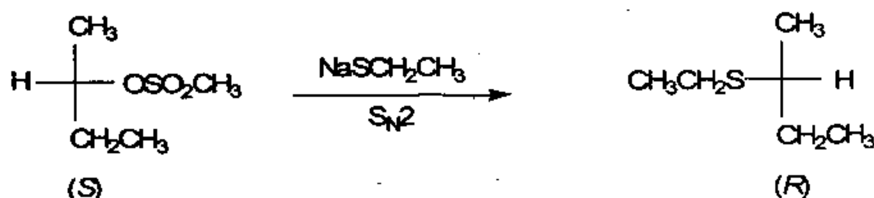
- Phản ứng gắn nhóm phenyl vào nhóm carbonyl có thể ở vị trí *cis* hay *trans* so với nhóm *tert*-butyl. Do đó phản ứng hình thành hai đồng phân quang học không đối quang như trên. Phản ứng tách loại hai đồng phân này sẽ hình thành cùng một sản phẩm do trung tâm lập thể ở carbon của liên kết C-OH bị mất.

6.16. Đồng phân quang học tinh khiết (*S*)-(+)-2-butanol được chuyển hoá thành methanesulfonate ester tương ứng bằng tác nhân CH_3SO_2Cl có mặt pyridine. Sản phẩm sulfonate ester nói trên khi tham gia phản ứng với $NaSCH_2CH_3$ sẽ hình thành sản phẩm sulfide. Xác định và giải thích cấu hình tuyệt đối của sản phẩm sulfide này. Nếu xử lý (*S*)-(+)-2-butanol với PBr_3, sau đó với $NaSCH_2CH_3$, cũng sẽ thu được sản phẩm sulfide. Xác định và giải thích cấu hình tuyệt đối của sản phẩm sulfide trong trường hợp này.

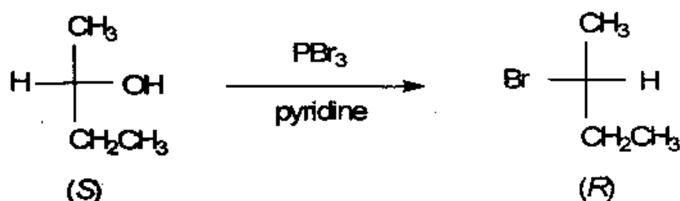
- Phản ứng của hợp chất alcohol với sulfonyl chloride hình thành sản phẩm sulfonate ester, trong đó nguyên tử oxygen của alcohol không thay đổi. Do đó cấu hình của sản phẩm sulfonate ester tương tự như của alcohol.



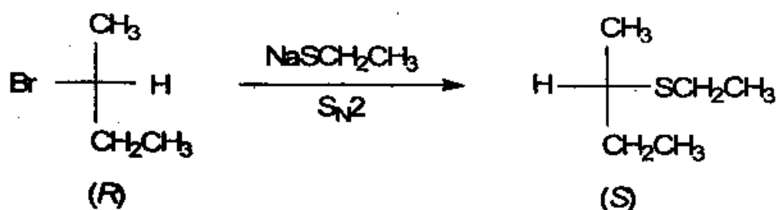
- Nhóm sulfonate dễ dàng bị tách ra tương tự như nhóm iodide. Khi xử lý với $NaSCH_2CH_3$ sẽ xảy ra phản ứng thế ái nhân lưỡng phân tử, có hiện tượng nghịch đảo cấu hình ở nguyên tử carbon bất đối xứng tương ứng.



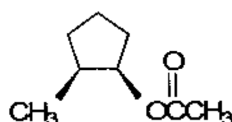
- Khi (*S*)-(+)-2-butanol tham gia phản ứng với PBr_3, phản ứng thế ái nhân lưỡng phân tử xảy ra làm nghịch đảo cấu hình nguyên tử carbon bất đối xứng tương ứng.



- Dẫn xuất bromide thu được khi tham gia phản ứng thế ái nhân với $NaSCH_2CH_3$ cũng sẽ xảy ra sự nghịch đảo cấu hình lần thứ hai.

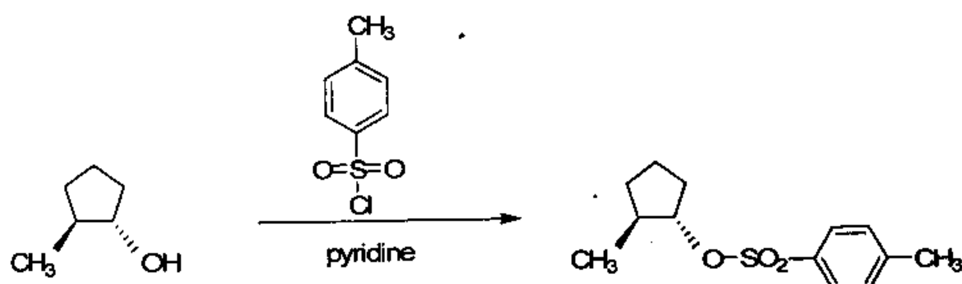


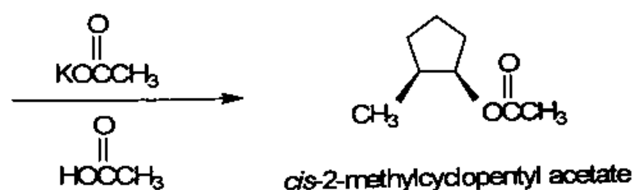
6.17. Hãy đề nghị phương pháp điều chế *cis*-2-methylcyclopentyl acetate đi từ *trans*-2-methylcyclopentanol và phương pháp đi từ 1-methylcyclopentanol.



cis-2-methylcyclopentyl acetate

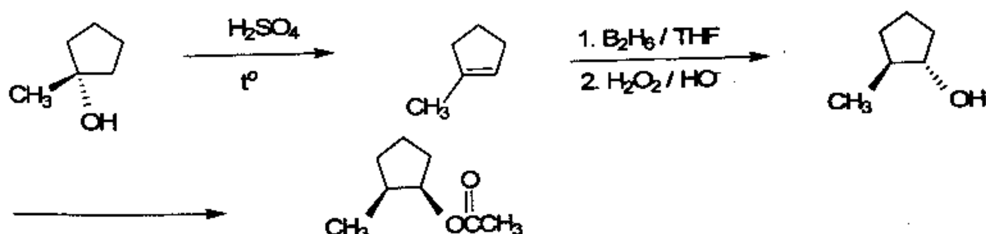
- Nhóm –OH trong *trans*-2-methylcyclopentanol là nhóm thế khó tách ra, nếu thực hiện phản ứng thế trong môi trường acid sẽ có khả năng hình thành hỗn hợp *racemic*. Trong trường hợp nhóm –OH cần được thay thế bởi nhóm acetate và yêu cầu phải có sự nghịch đảo cấu hình nguyên tử carbon bất đối xứng tương ứng, lựa chọn tốt nhất là sử dụng phương pháp tổng hợp với *para*-toluenesulfonyl chloride.





cis-2-methylcyclopentyl acetate

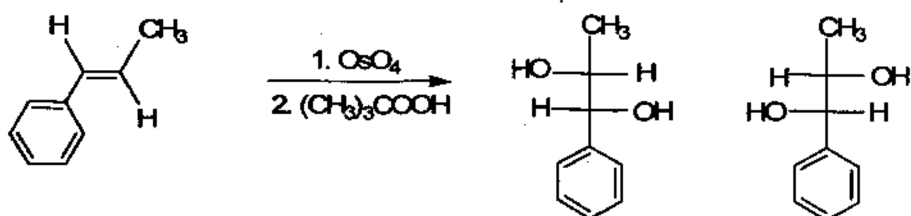
- Để tổng hợp *cis*-2-methylcyclopentyl acetate đi từ 1-methylcyclopentanol, cần phải chuyển hoá 1-methylcyclopentanol thành *trans*-2-methylcyclopentanol và sau đó tiếp tục thực hiện chuyển hóa như trên. Có thể chuyển hóa 1-methylcyclopentanol thành hợp chất alkene tương ứng. Thực hiện phản ứng giữa alkene với tác nhân B_2H_6 / THF và oxy hóa với H_2O_2 trong dung dịch NaOH sẽ thu được *trans*-2-methylcyclopentanol.



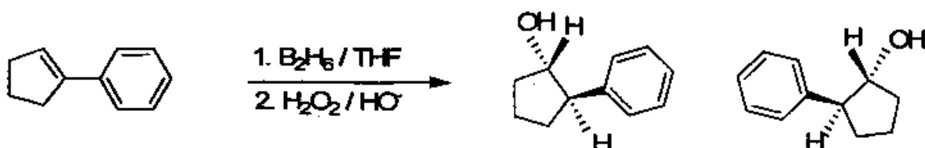
cis-2-methylcyclopentyl acetate

6.18. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây, bao gồm tất cả các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

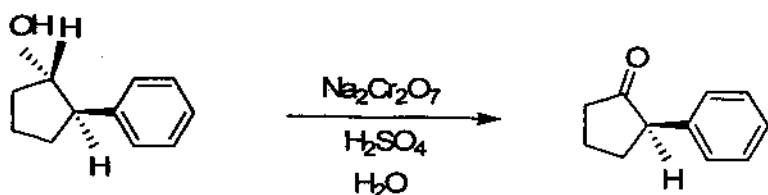
a)



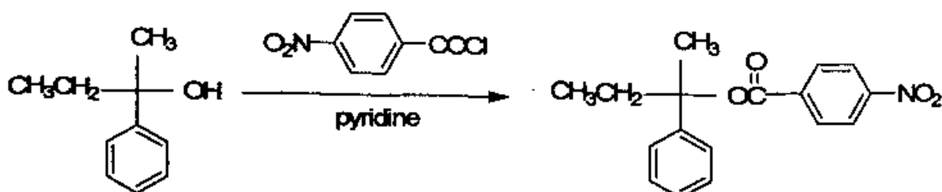
b)



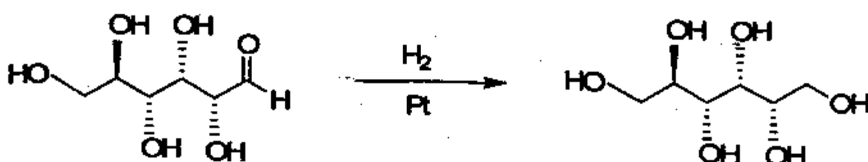
c)



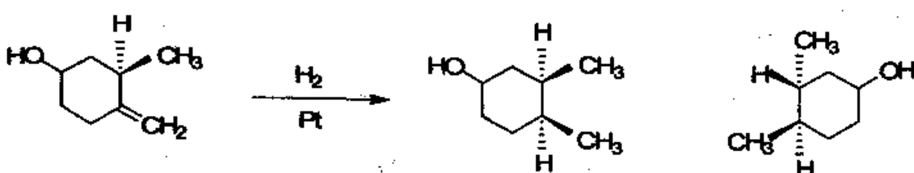
d)



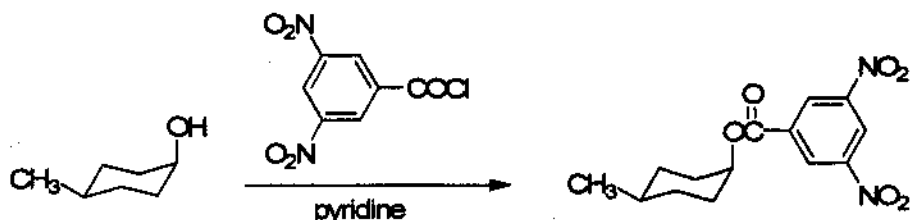
e)



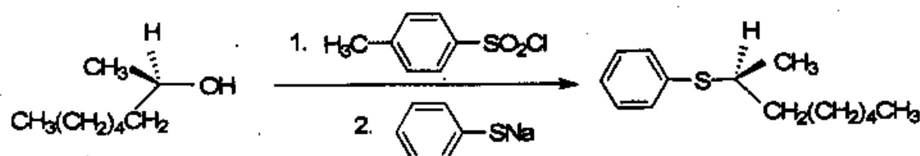
f)



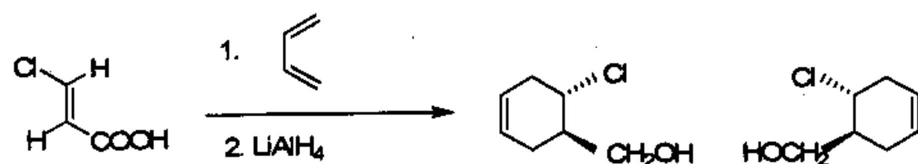
g)



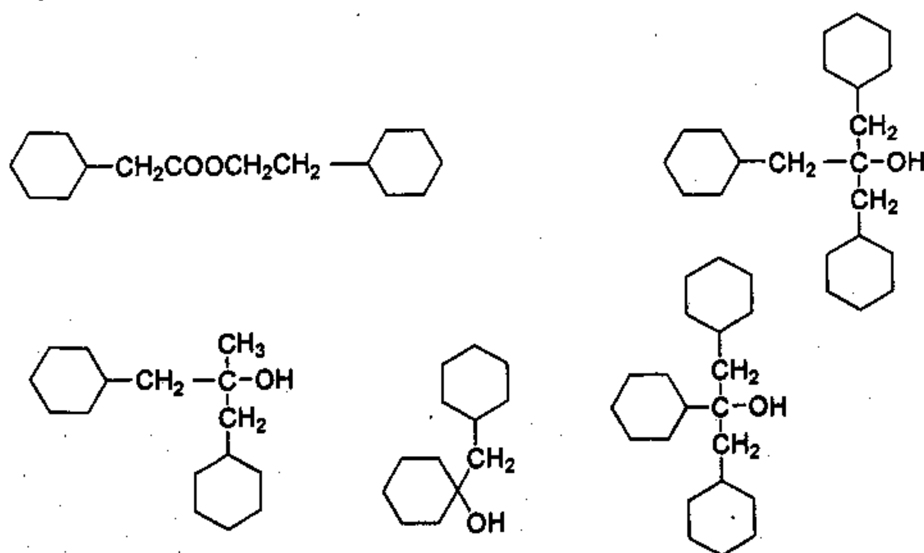
h)



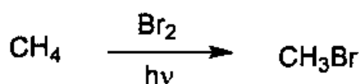
i)

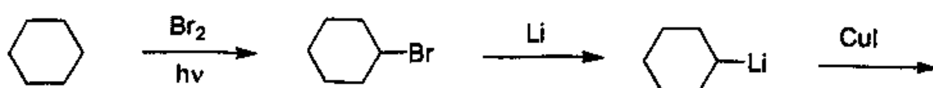


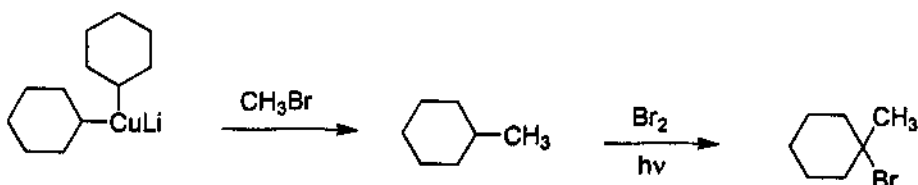
6.19. Chỉ được sử dụng cyclohexane, Li, CuI, CH_4, Br_2, HBr, peroxide, $(CH_3CH_2)_3CONa$, H_2O, Mg, ether khan, CO_2, acetylene, H_2SO_4, $HgSO_4$, H_2CrO_4, O_3, Zn, $LiAlH_4$, và NaOH, hãy điều chế các chất sau đây:

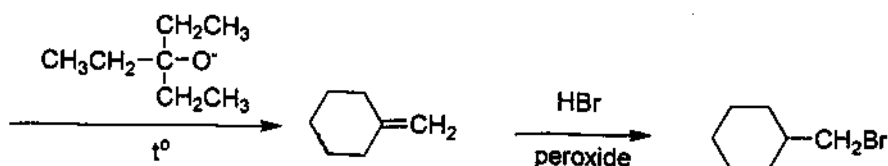


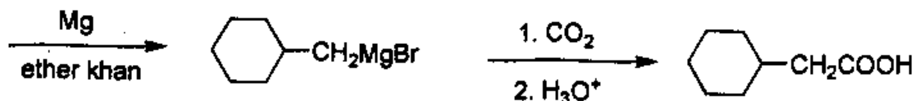
* Điều chế chất thứ nhất:

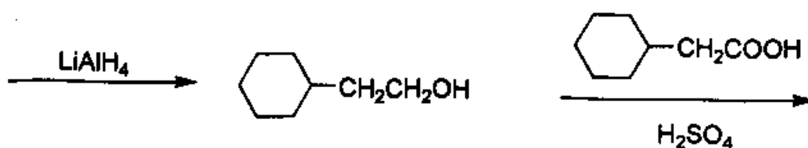


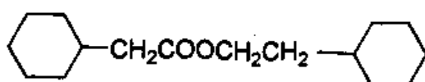




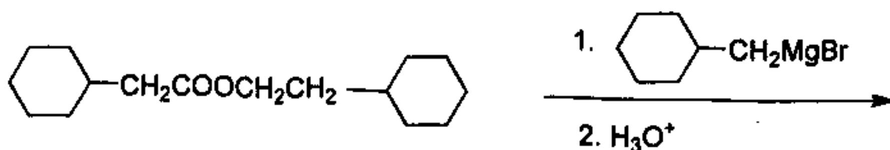


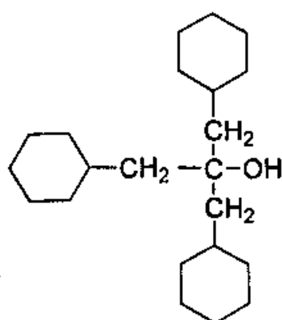




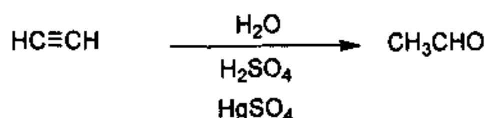


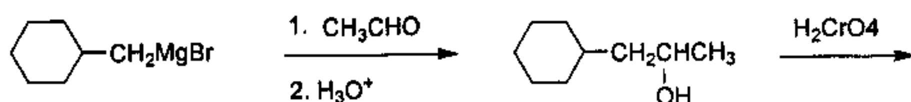
* Điều chế chất thứ hai:

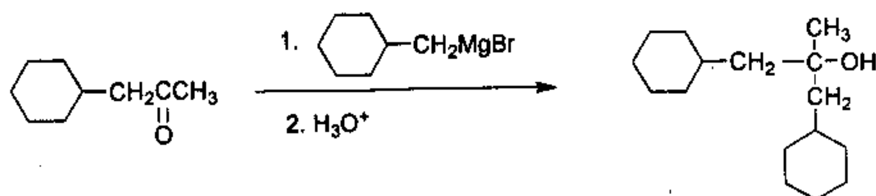




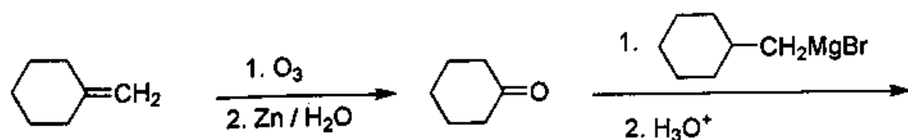
* Điều chế chất thứ ba:

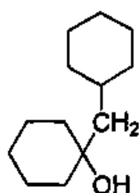




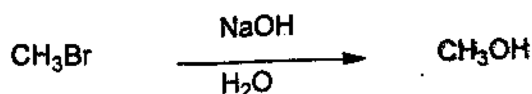


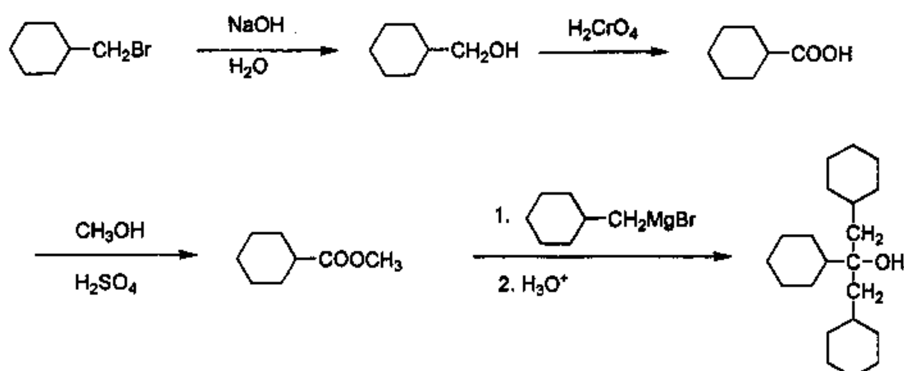
* Điều chế chất thứ tư:





* Điều chế chất thứ năm:





6.20. Hoàn thành dãy chuyển hóa sau đây:

*

CH_3 — $\xrightarrow[h\nu]{Br_2}$ — CH_3, Br — $\xrightarrow[t^o]{CH_3ONa}$ — CH_3

$\xrightarrow[CCl_4]{Br_2}$ — CH_3, Br, Br — CH_3, Br, Br

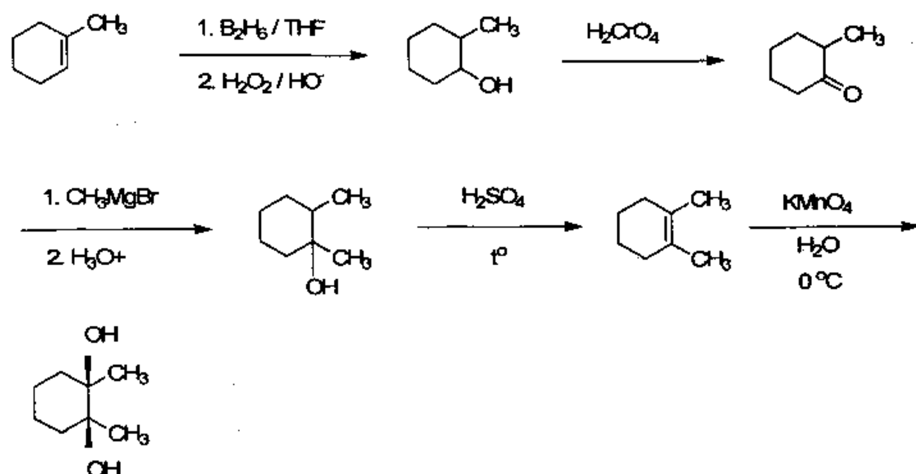
*

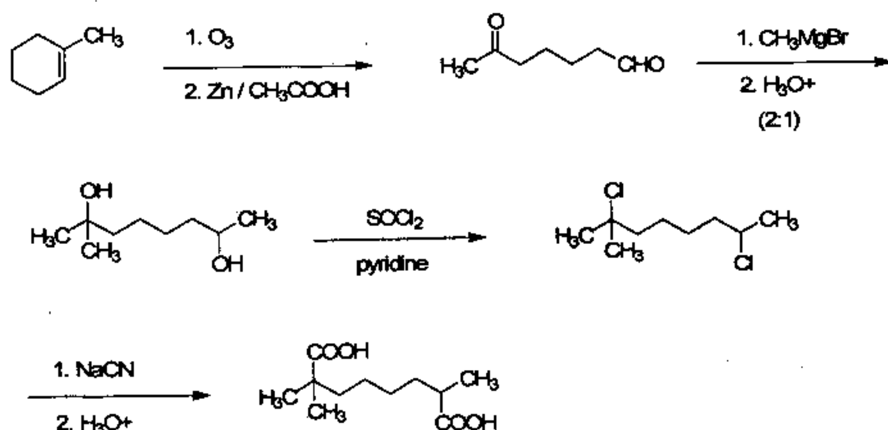
CH_3 — $\xrightarrow{HCOOOH}$ — CH_3, O — $\xrightarrow{H_3O^+}$ — CH_3, OH, OH — CH_3, HO, HO

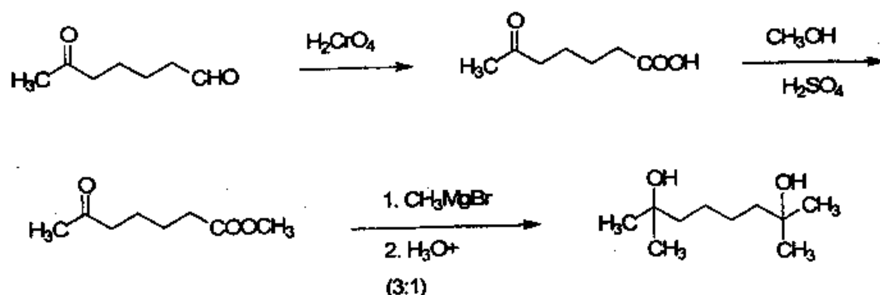
CH_3, O — 1. MgBr; 2. H_3O^+ — OH, CH_3 — $\xrightarrow[pyridine]{SOCl_2}$ — Cl, CH_3

$\xrightarrow[t^o]{CH_3ONa}$ — CH_3 — 1. O_3; 2. Zn / CH_3COOH — O, CH_3, O

$\xrightarrow[(2:1)]{NaBH_4}$ — OH, CH_3, OH — 1. Na; 2. CH_3Br — OCH_3, CH_3, OCH_3

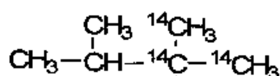


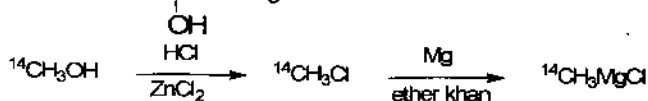


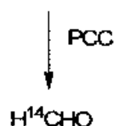


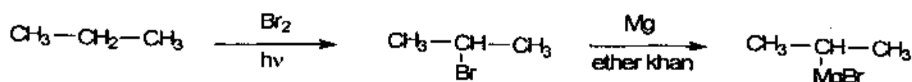
6.21. Từ nguồn nguyên liệu ban đầu là $^{14}CH_3OH$ và D_2O, cùng với các hoá chất tự chọn khác, hãy đề xuất quy trình tổng hợp các hợp chất sau đây:

a)

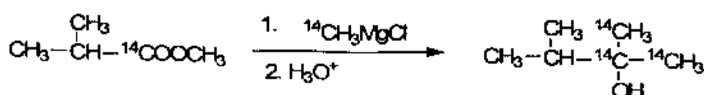




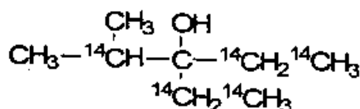


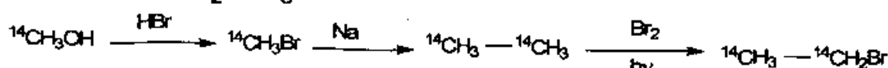


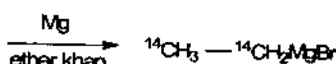


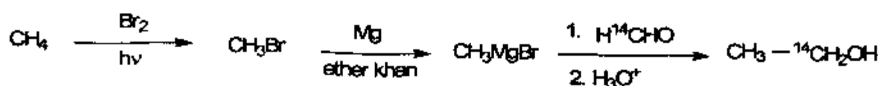


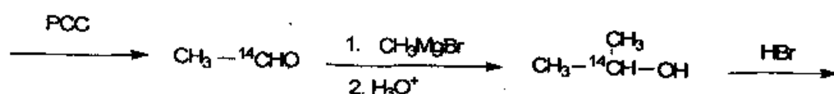
b)

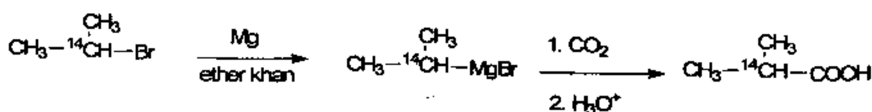


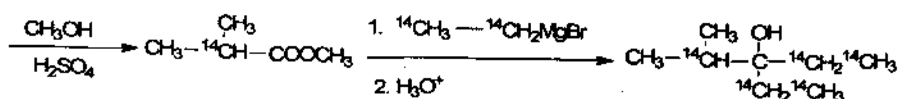




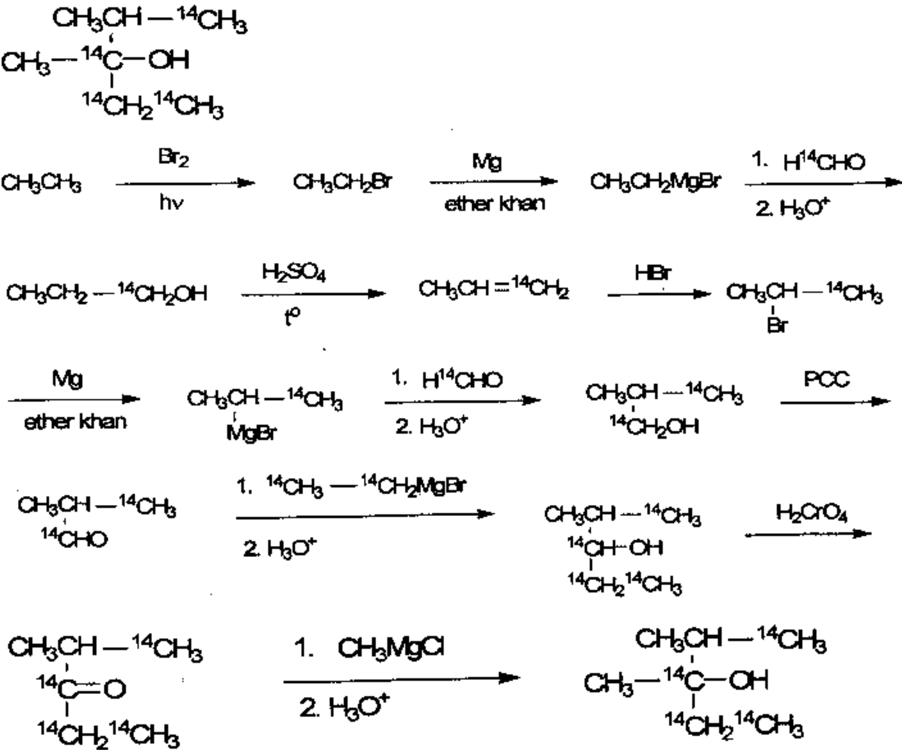




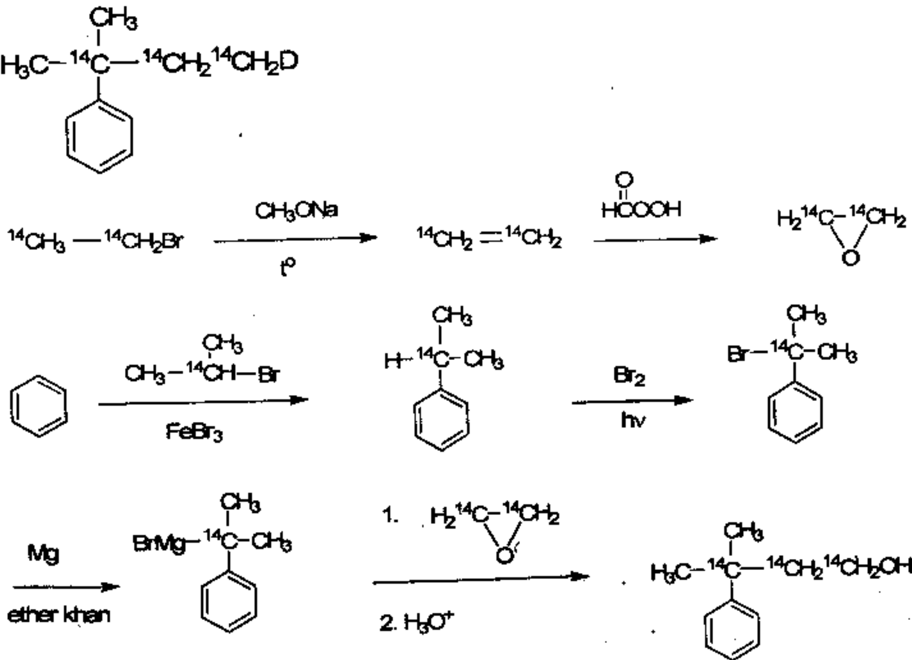


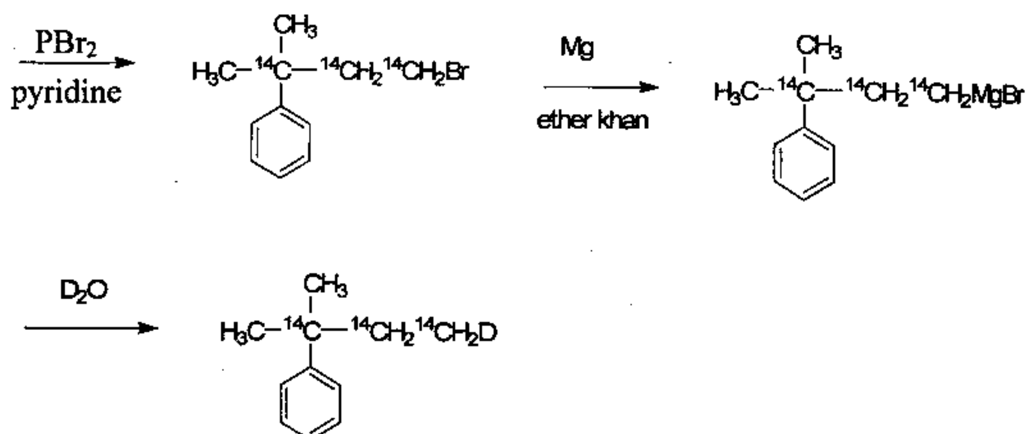


c)


CH3CH—14CH3
CH3—14C—OH
14CH2 14CH3
CH3CH3
Br2
hv
CH3CH2Br
Mg
ether khan
CH3CH2MgBr
1. H14CHO
2. H3O+
CH3CH2—14CH2OH
H2SO4
t°
CH3CH=14CH2
HBr
CH3CH—14CH3
Br
MgBr
14CH2OH
PCC
14CHO
1. 14CH3—14CH2MgBr
14CH—OH
H2CrO4
14C=O
1. CH3MgCl

d)


CH3
H3C—14C—14CH2 14CH2D
14CH3—14CH2Br
CH3ONa
t°
14CH2=14CH2
HCOOOH
H2 14C—14CH2
O
CH3—14CH—Br
FeBr3
H—14C—CH3
Br2
hv
Br—14C—CH3
Mg
ether khan
BrMg—14C—CH3
1.
2. H3O+
H3C—14C—14CH2 14CH2OH



e)

$^{14}CH_2O^{14}CH_3$ (vòng benzen, D ở vị trí para)

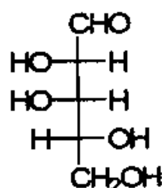
Benzen $\xrightarrow[AlCl_3]{^{14}CH_3Cl}$ $C_6H_5{}^{14}CH_3$ $\xrightarrow[peroxide]{NBS}$ $C_6H_5{}^{14}CH_2Br$ $\xrightarrow{^{14}CH_3ONa}$

$^{14}CH_3OH \xrightarrow{Na} {}^{14}CH_3ONa$

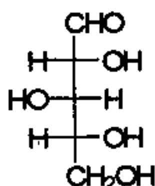
$C_6H_5{}^{14}CH_2O^{14}CH_3$ $\xrightarrow[FeBr_3]{Br_2}$ $p\text{-}Br\text{-}C_6H_4{}^{14}CH_2O^{14}CH_3$ $\xrightarrow[ether\ khan]{Mg}$ $p\text{-}BrMg\text{-}C_6H_4{}^{14}CH_2O^{14}CH_3$

$\xrightarrow{D_2O}$ $p\text{-}D\text{-}C_6H_4{}^{14}CH_2O^{14}CH_3$

6.22. Hai lọ mất nhãn lần lượt đựng hai hai loại đường là *D*-lyxose và *D*-xylose. Trình bày phương pháp phân biệt hai loại đường này:

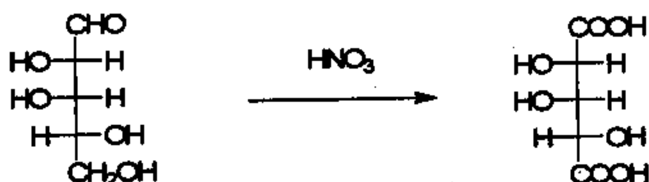


D-lyxose

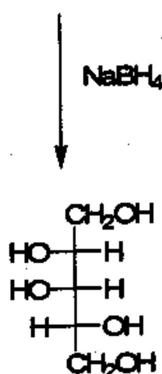


D-xylose

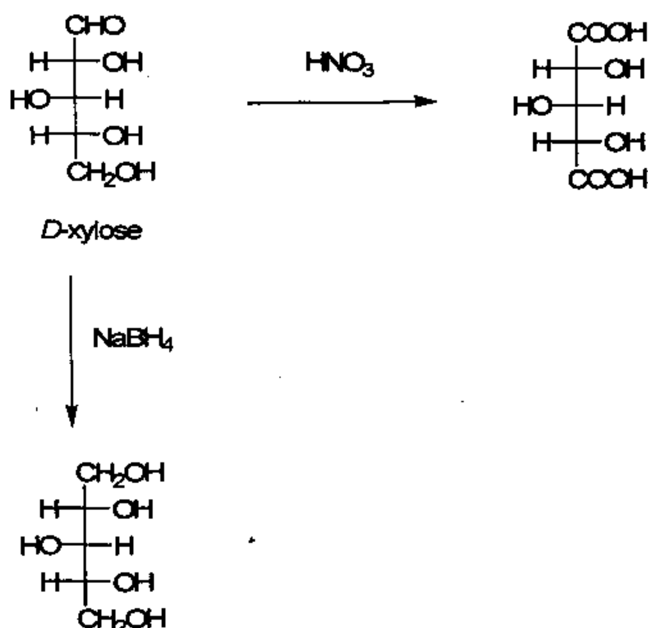
- Có thể lấy mẫu đường từ hai lọ, tiến hành oxy hóa với HNO_3, hoặc khử với $NaBH_4$. Dựa trên khả năng làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực của sản phẩm thu được từ phản ứng của hai mẫu đường, có thể phân biệt được hai chất.
- Đường *D*-lyxose sẽ cho sản phẩm oxy hóa hoặc sản phẩm khử có hoạt tính quang học:



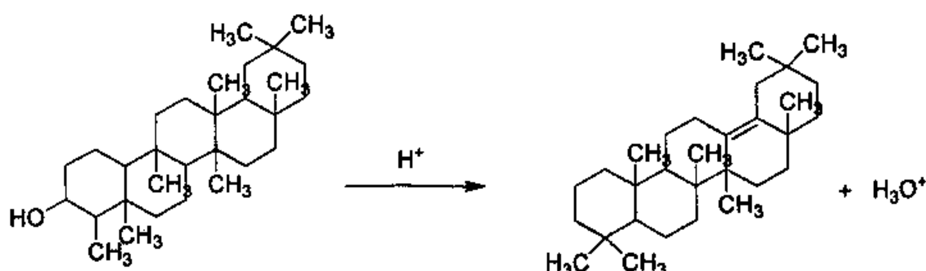
D-lyxose



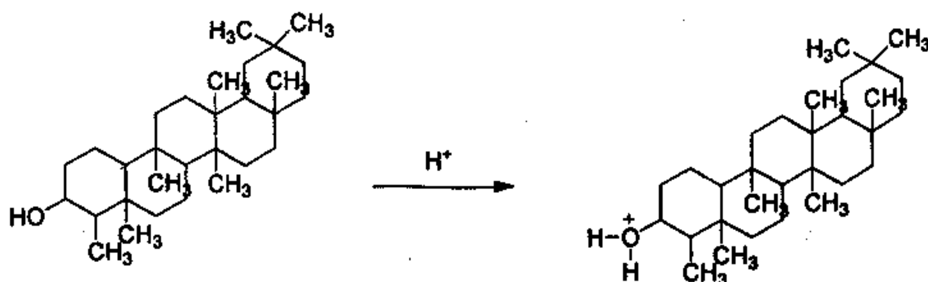
- Đường *D*-lxylose sẽ cho sản phẩm oxy hóa hoặc sản phẩm khử không có hoạt tính quang học:



6.23. Đề nghị cơ chế phản ứng cho chuyển hóa sau đây:



- Phản ứng đi qua giai đoạn tách nước hình thành carbocation trung gian, có khả năng chuyển vị hình thành carbocation bền hơn.

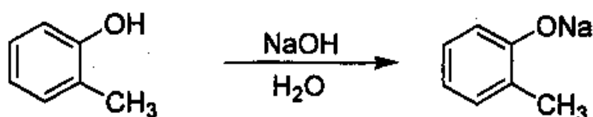


$-H_2O$

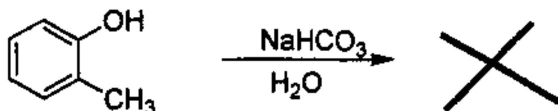
$+ H_3O^+$

6.24. Xác định sản phẩm chính từ phản ứng giữa *o*-cresol với các chất sau đây:

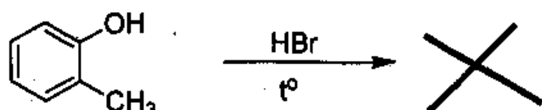
a) dung dịch NaOH trong nước



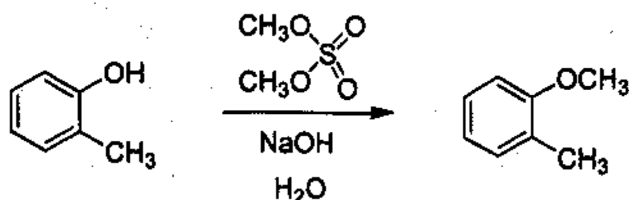
b) dung dịch $NaHCO_3$ trong nước



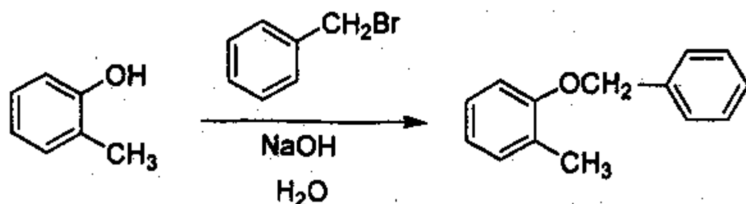
c) HBr đậm đặc và nóng



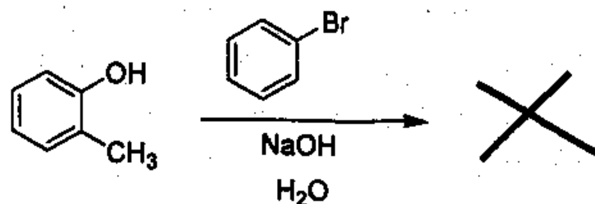
d) methylsulfate, trong dung dịch NaOH với dung môi là nước



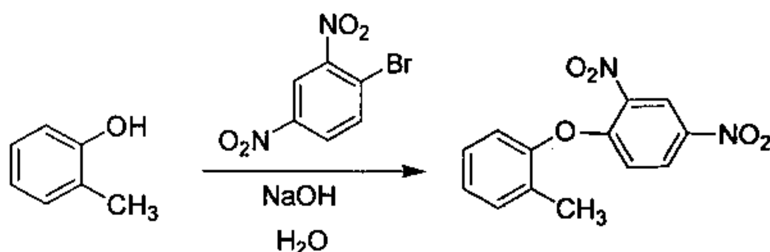
e) benzyl bromide, trong dung dịch NaOH với dung môi là nước



f) bromobenzene, trong dung dịch NaOH với dung môi là nước

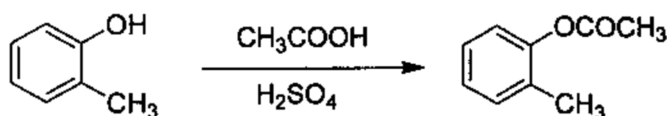


g) 2,4-dinitrochlorobenzene, trong dung dịch NaOH với dung môi là nước

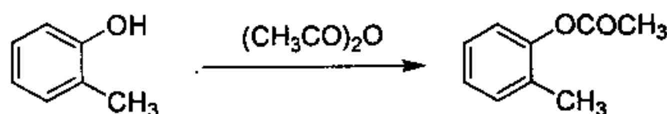


h) acetic acid, có mặt H_2SO_4

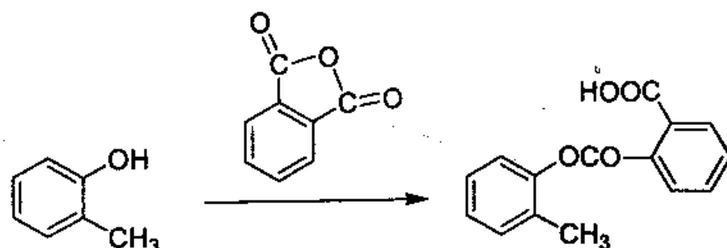
- Phản ứng ester hóa xảy ra rất chậm so với các phản ứng ester hóa thông thường:



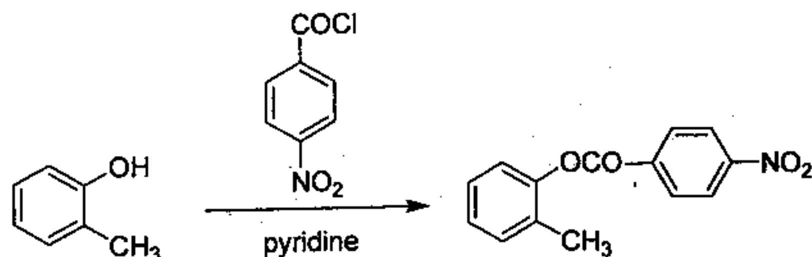
i) acetic anhydride



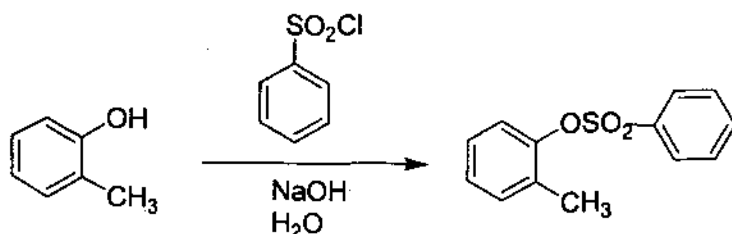
j) phthalic anhydride



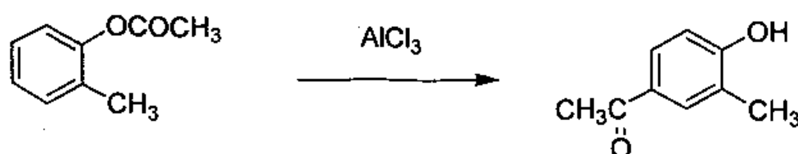
k) *p*-nitrobenzoyl chloride, có mặt pyridine



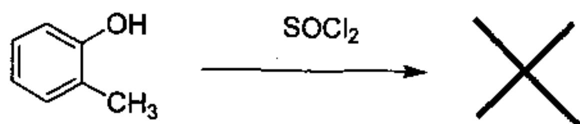
l) benzenesulfonyl chloride, trong dung dịch NaOH với dung môi là nước



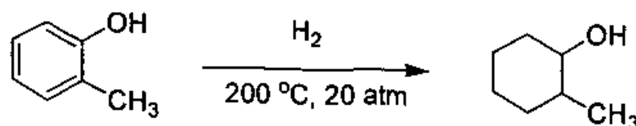
m) sản phẩm câu i), có mặt $AlCl_3$



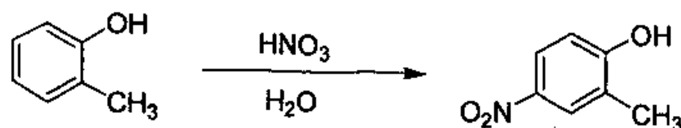
n) thionyl chloride



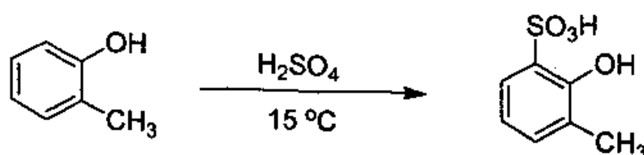
o) hydrogen, có mặt xúc tác Ni ở áp suất 20 atm và nhiệt độ 200 °C



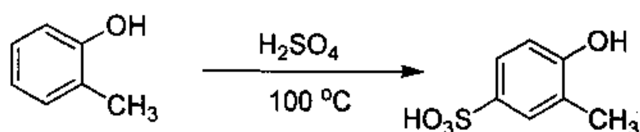
p) dung dịch HNO_3 loãng ở nhiệt độ thấp



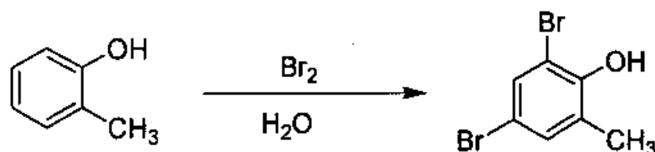
q) H_2SO_4 ở 15 °C



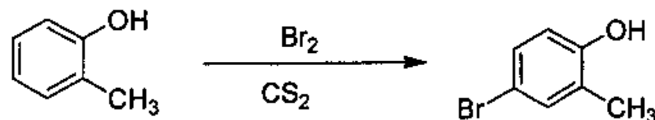
r) H_2SO_4 ở 100 °C



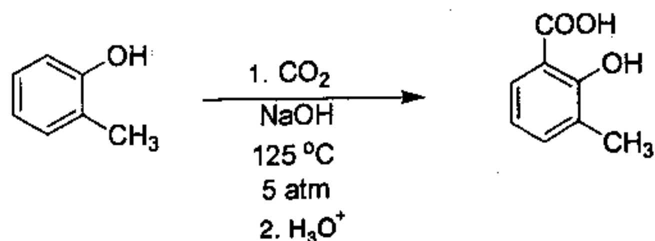
s) dung dịch nước Br_2



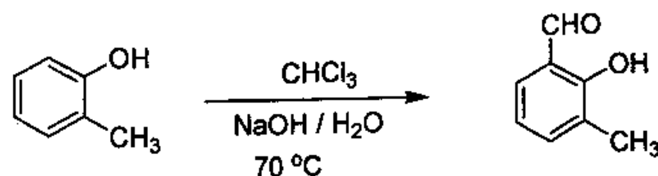
t) Br_2 trong dung môi CS_2



u) CO_2, có mặt NaOH, ở nhiệt độ 125 °C và áp suất 5 atm

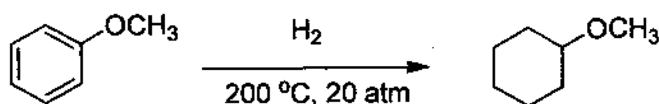


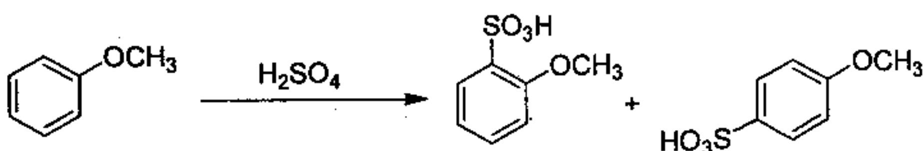
v) $CHCl_3$, trong dung dịch NaOH với dung môi là nước ở 70 °C

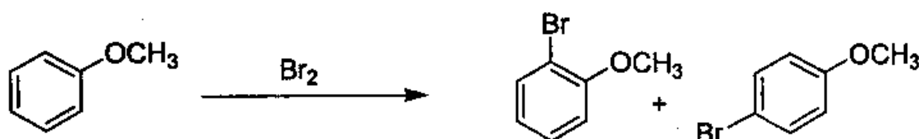


6.25. Với các phản ứng tương tự như câu 6.24, trong đó *o*-cresol được thay thế bằng anisole, hãy viết các phương trình phản ứng có thể xảy ra:





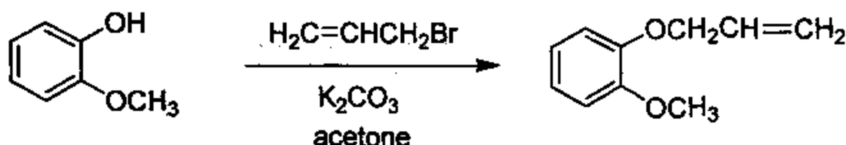




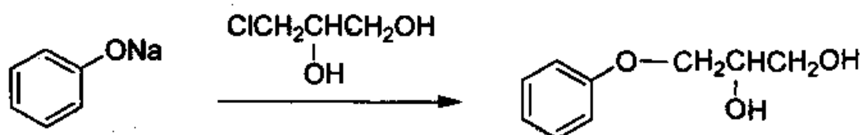
- Các trường hợp khác, phản ứng hầu như không xảy ra đáng kể.

6.26. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây:

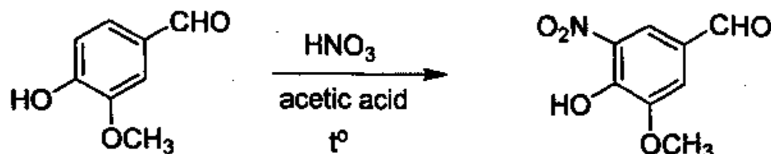
a)



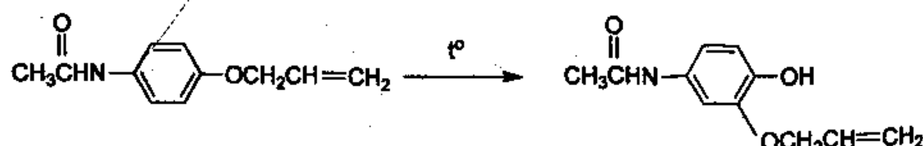
b)



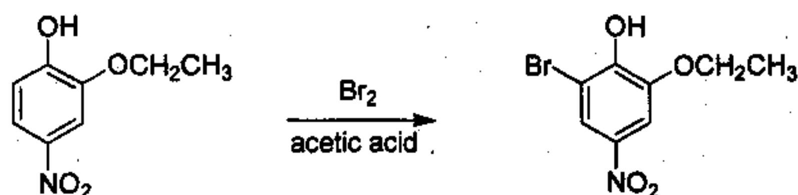
c)



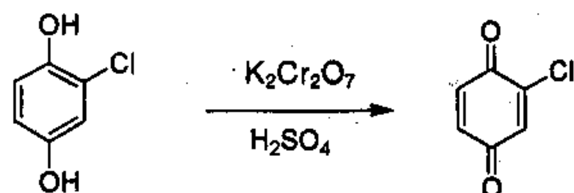
d)



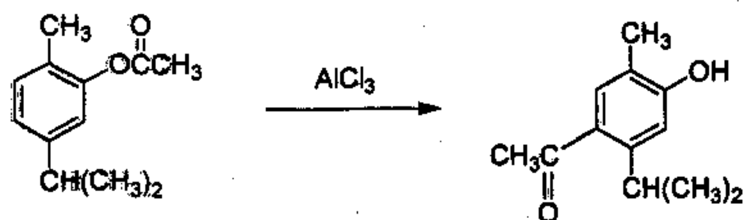
e)


OH
OCH_2CH_3
NO_2
Br_2
acetic acid
Br
OH
OCH_2CH_3
NO_2

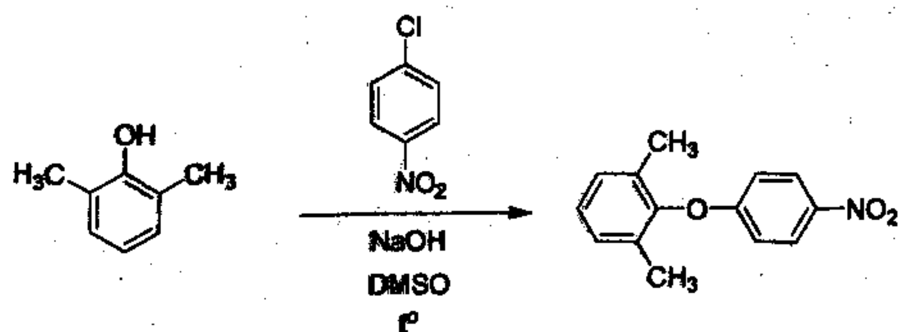
f)


OH
Cl
OH
$K_2Cr_2O_7$
H_2SO_4
O
Cl
O

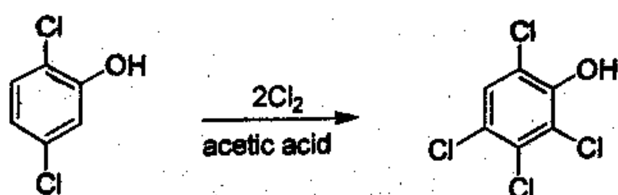
g)


CH_3
O
$OCCH_3$
$CH(CH_3)_2$
$AlCl_3$
CH_3
OH
CH_3C
O
$CH(CH_3)_2$

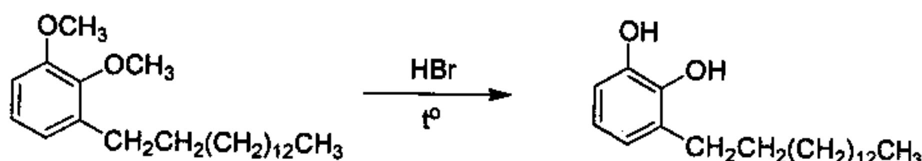
h)


OH
H_3C
CH_3
Cl
NO_2
NaOH
DMSO
t°
CH_3
O
NO_2
CH_3

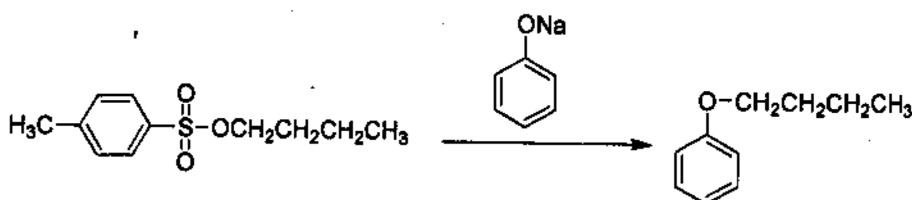
i)


Cl
OH
Cl
$2Cl_2$
acetic acid
Cl
OH
Cl
Cl
Cl

j)

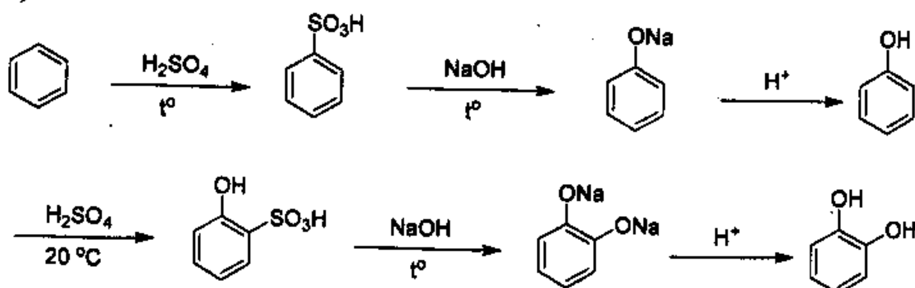


k)

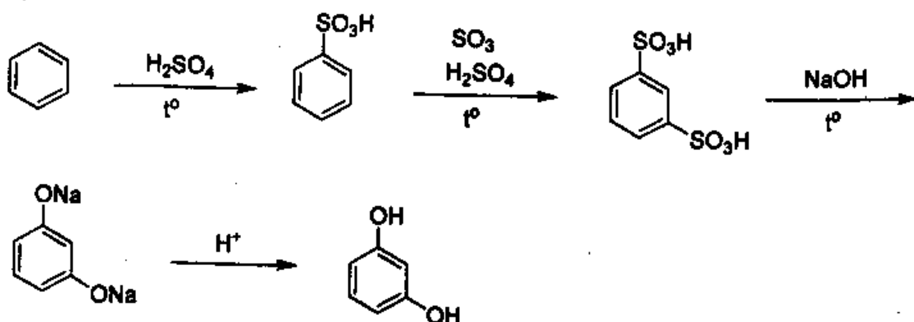


6.27. Viết các phương trình phản ứng thực hiện các chuyển hóa sau đây, sử dụng thêm các hóa chất tự chọn khác:

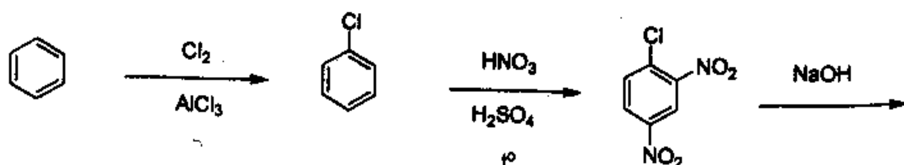
a)

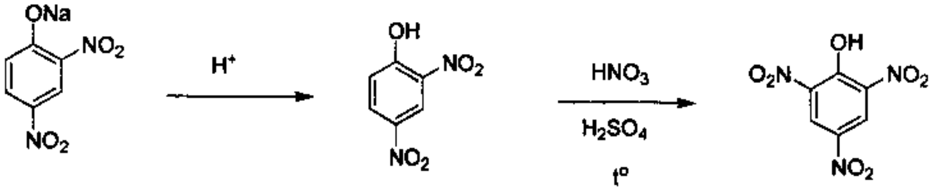


b)

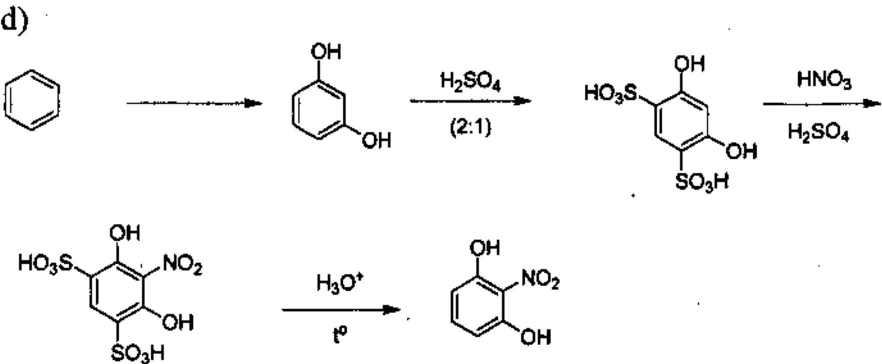


c)

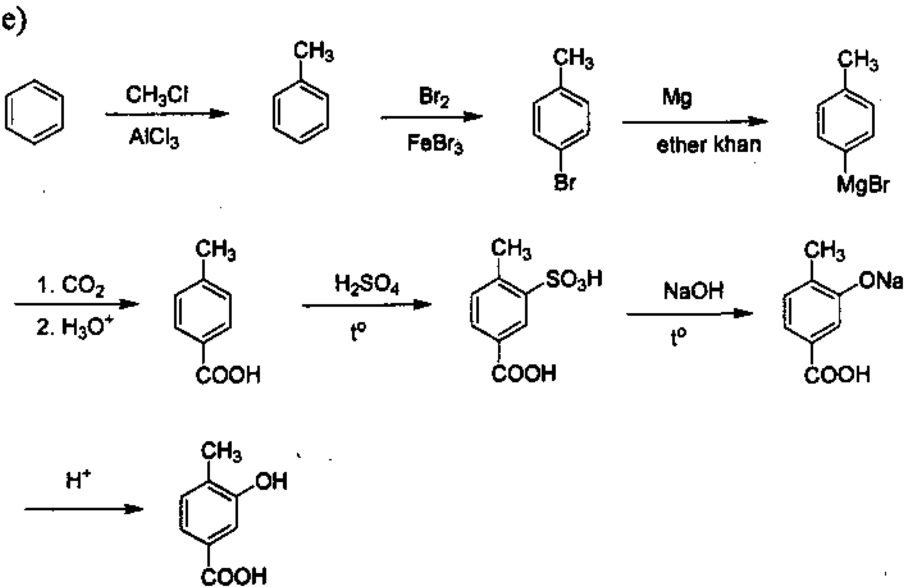



ONa
NO2
NO2
H+
OH
NO2
NO2
HNO3
H2SO4
t°
OH
O2N
NO2
NO2

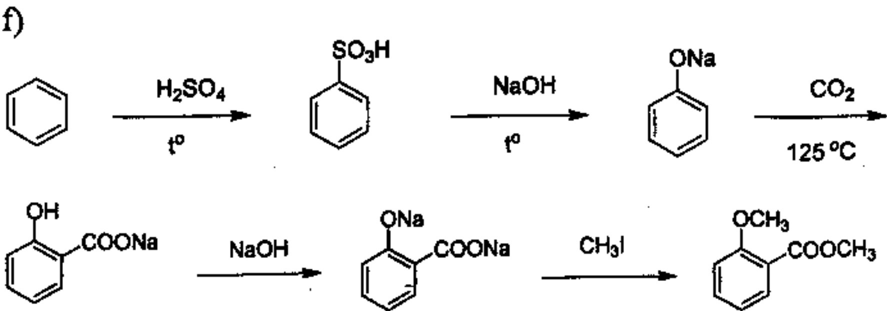
d)


OH
OH
H2SO4
(2:1)
OH
HO3S
OH
SO3H
HNO3
H2SO4
OH
HO3S
NO2
OH
SO3H
H3O+
t°
OH
NO2
OH

e)


CH3Cl
AlCl3
CH3
Br2
FeBr3
CH3
Br
Mg
ether khan
CH3
MgBr
1. CO2
2. H3O+
CH3
COOH
H2SO4
t°
CH3
SO3H
COOH
NaOH
t°
CH3
ONa
COOH
H+
CH3
OH
COOH

f)


H2SO4
t°
SO3H
NaOH
t°
ONa
CO2
125 °C
OH
COONa
NaOH
ONa
COONa
CH3I
OCH3
COOCH3

6.28. (-)-Phellandral, $C_{10}H_{16}O$, một hợp chất terpene được tìm thấy trong tinh dầu tách được từ cây Bạch đàn. Hợp chất này bị oxy hóa bởi thuốc thử Tollen thành (-)-phellandric acid, $C_{10}H_{16}O_2$, và acid này có khả năng tham gia phản ứng với một phân tử hydrogen, hình thành dihydrophenllandric acid, $C_{10}H_{18}O_2$. Phellandral được tổng hợp như sau:

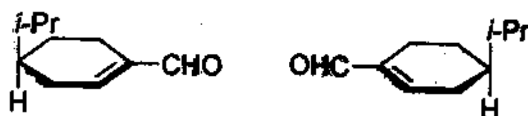
SO_3 / H_2SO_4 → SO_3H → 1. KOH (r) t° 2. H^+ → OH → H_2 / Ni →

OH → $K_2Cr_2O_7$ / H_2SO_4 → O → KCN / H^+ → HO CN → acetic anhydride →

CH_3COO CN → 600 °C → CN → H_2O / H_2SO_4 → COOH

→ $SOCl_2$ → COCl → H_2 / Pd / S → CHO Phellandral

- Phellandral tổng hợp ra theo phương pháp như trên không có hoạt tính quang học do đó là hỗn hợp *racemic*, gồm có hai đồng phân đối quang như sau:

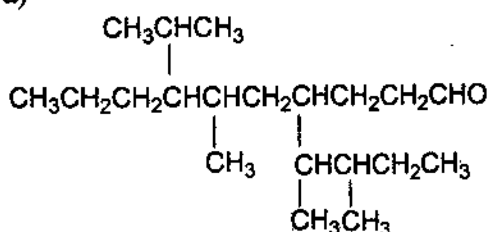


Chương 7

CÁC HỢP CHẤT CARBONYL

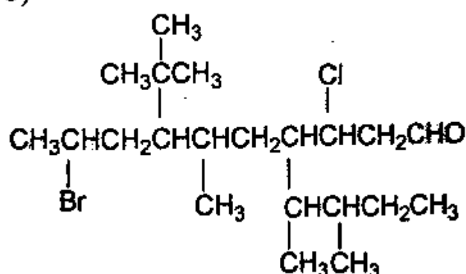
7.1. Gọi tên các hợp chất aldehyde hoặc ketone sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

a)



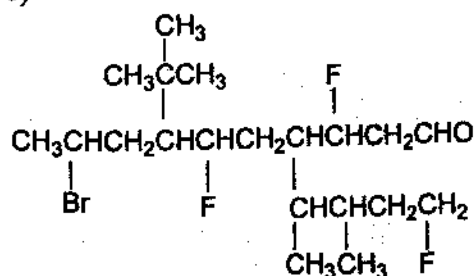
7-isopropyl-6-methyl-4-(3-methylpentan-2-yl)decanal

b)



9-bromo-7-*tert*-butyl-3-chloro-6-methyl-4-(3-methylpentan-2-yl)decanal

c)



9-bromo-7-*tert*-butyl-3,6-difluoro-4-(5-fluoro-3-methylpentan-2-yl)decanal

d)

```
         OH
         |
      CH3CCH3        OH
         |           |
CH3CHCH2CHCHCH2CHCHCH2CHO
   |        |    |
   Cl       Br   CHCHCH2CH3
                 |  |
                 CH3CH3
```

6-bromo-9-chloro-3-hydroxy-7-(2-hydroxypropan-2-yl)-4-(3-methylpentan-2-yl)decanal

e)

```
                             CH3
                             |
             CH3        CH3CHCHCH3
             |             |
H2C=CHCH2CHCHCH2CH2CHCHCH2CH2CH3
               |             |
          CH3CHCH3           CHO
```

6-isopropyl-7-methyl-3-(3-methylbutan-2-yl)-2-propyldec-9-enal

f)

```
                             CH3
                             |
             Br         CH3CHCHCH2Br
             |             |
H2C=CHCH2CHCHCH2CH2CHCHCH2CH2CH3
               |             |
      CH3CH2CHCH2CH3         CHO
```

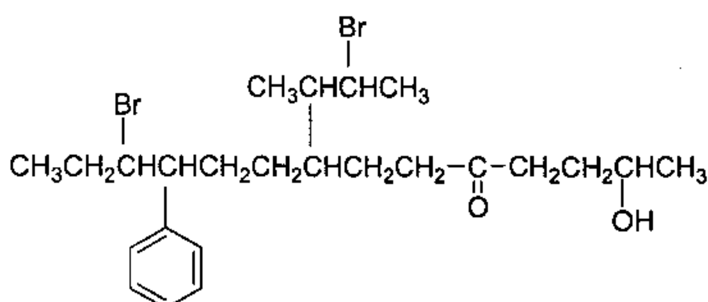
7-bromo-3-(4-bromo-3-methylbutan-2-yl)-6-(pentan-3-yl)-2-propyldec-9-enal

g)

```
                CH3
                |
         CH3CHCHCH2CH3        CH3CHCH3
             |                   |
CH3CHCH2CH2CHCH2CH2-C-CH2CH2CHCH2CHCH3
   |                ‖               |
   CH3              O               CH3
```

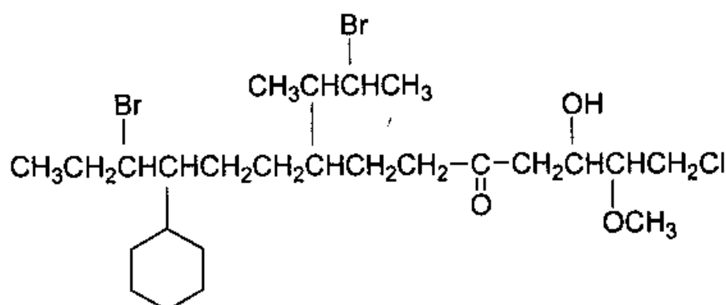
10-isopentyl-4-isopropyl-2,11,12-trimethyl-7-tetradecanone

h)



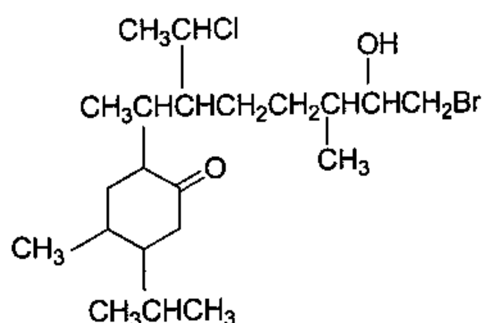
12-bromo-8-(3-bromobutan-2-yl)-2-hydroxy-11-phenyl-5-tetradecanone

i)



12-bromo-8-(3-bromobutan-2-yl)-1-chloro-11-cyclohexyl-3-hydroxy-2-methoxy-5-tetradecanone

j)



2-(8-bromo-3-(1-chloroethyl)-7-hydroxy-6-methyloctan-2-yl)-5-isopropyl-4-methylcyclohexanone

k)

2-(3-chlorobutan-2-yl)-3-fluoro-5-(9-(4-hydroxyphenyl)-2-methyl-10-undecen-5-yl)cyclohexanone

l)

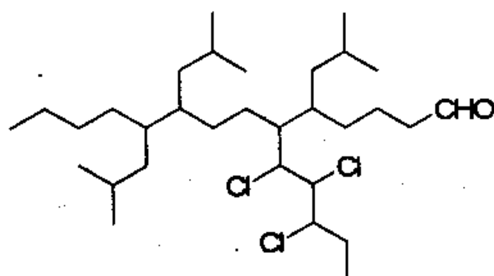
5-(2-bromo-9-(2-fluoro-4-methoxy-6-methylphenyl)undecan-5-yl)-2-(3-chlorobutan-2-yl)-3-fluoro-3-cyclohexenone

m)

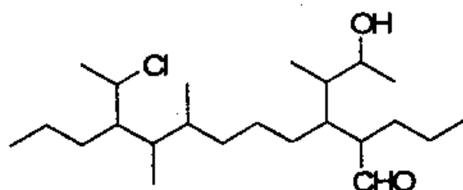
10-bromo-7-(4-(4-bromo-3-chlorobutan-2-yl)-3-fluoro-5-hydroxycyclohex-2-enyl)-3-(2-fluoro-4-methoxy-6-methylphenyl)-2-undecanone

7.2. Xác định công thức cấu tạo của các hợp chất aldehyde hoặc ketone có tên sau đây, để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần viết đầy đủ:

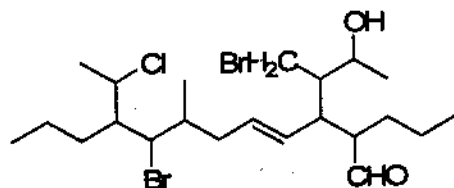
a) 5,9,10-triisobutyl-6-(1,2,3-trichloropentyl)tetradecanal



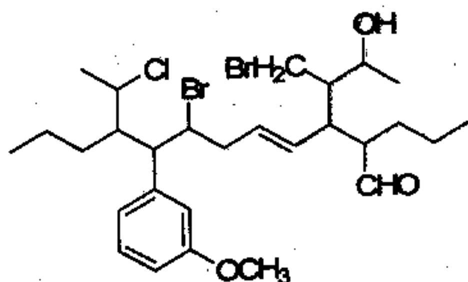
b) 9-(1-chloroethyl)-3-(3-hydroxybutan-2-yl)-7,8-dimethyl-2-propyldodecanal



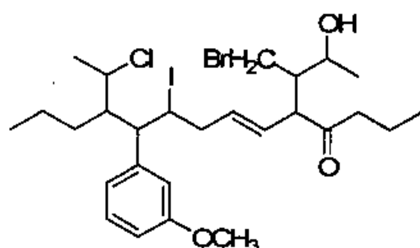
c) (*E*)-8-bromo-3-(1-bromo-3-hydroxybutan-2-yl)-9-(1-chloroethyl)-7-methyl-2-propyldodec-4-enal



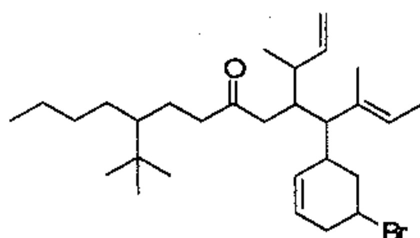
d) (*E*)-7-bromo-3-(1-bromo-3-hydroxybutan-2-yl)-9-(1-chloroethyl)-8-(3-methoxyphenyl)-2-propyldodec-4-enal



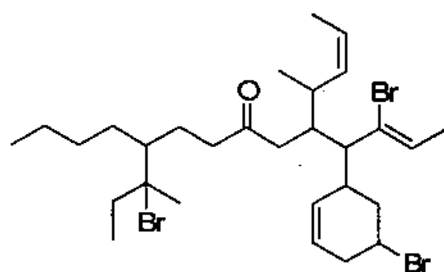
e) (*E*)-5-(1-bromo-3-hydroxybutan-2-yl)-11-(1-chloroethyl)-9-iodo-10-(3-methoxyphenyl)-6-tetradecen-4-one



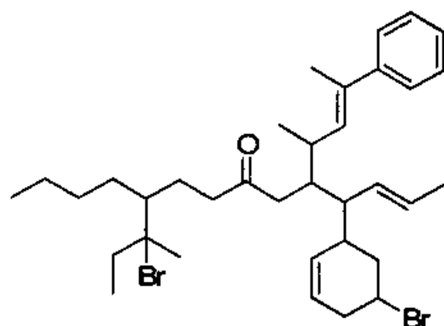
f) (*E*)-4-(5-bromocyclohex-2-enyl)-5-(but-3-en-2-yl)-10-*tert*-butyl-3-methyl-2-tetradecen-7-one



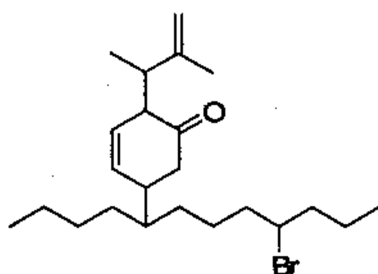
g) (*Z*)-3-bromo-10-(2-bromobutan-2-yl)-4-(5-bromocyclohex-2-enyl)-5-((*Z*)-pent-3-en-2-yl)-2-tetradecen-7-one



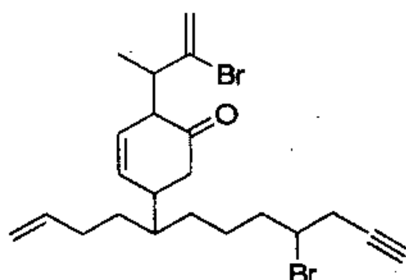
h) (*E*)-10-(2-bromobutan-2-yl)-5-((*E*)-1-(5-bromocyclohex-2-enyl)but-2-enyl)-4-methyl-2-phenyl-2-tetradecen-7-one



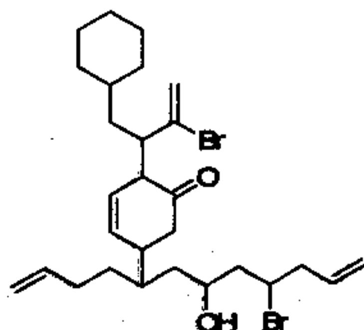
i) 5-(9-bromododecan-5-yl)-2-(3-methylbut-3-en-2-yl)-3-cyclohexenone



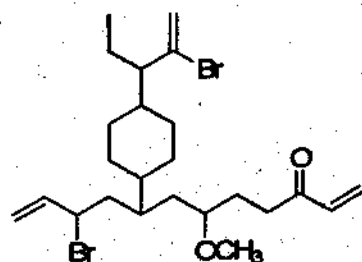
k) 2-(3-bromobut-3-en-2-yl)-5-(9-bromododec-1-en-11-yn-5-yl)-3-cyclohexenone



l) 2-(3-bromo-1-cyclohexylbut-3-en-2-yl)-5-(9-bromo-7-hydroxydodeca-1,11-dien-5-yl)-3-cyclohexenone

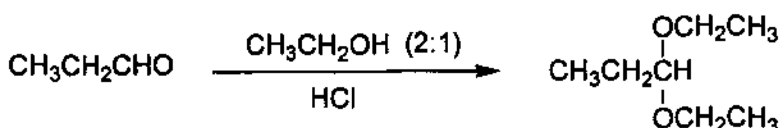


m) 10-bromo-8-(4-(2-bromopent-1-en-3-yl)cyclohexyl)-6-methoxydodeca-1,11-dien-3-one

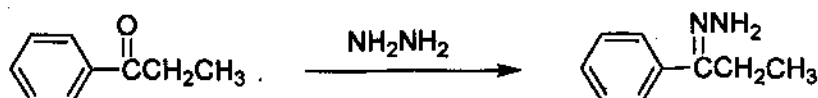


7.3. Hoàn thành các phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

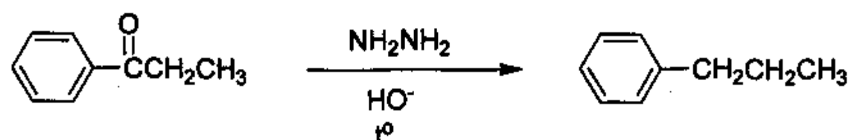
a)



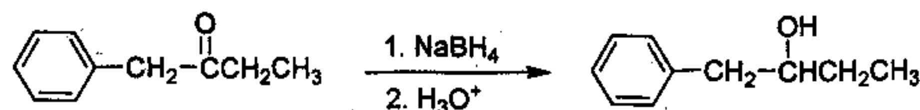
b)



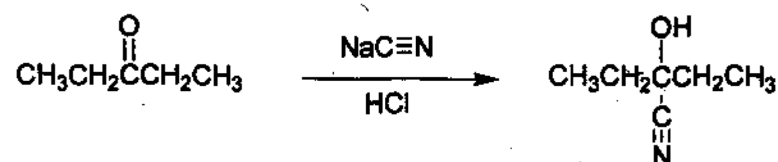
c)



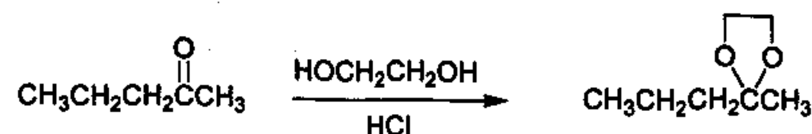
d)



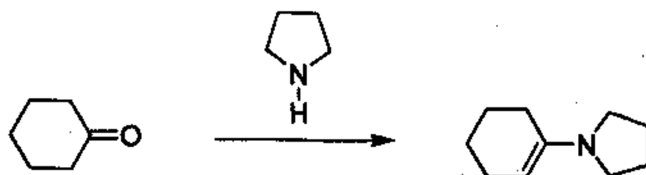
e)



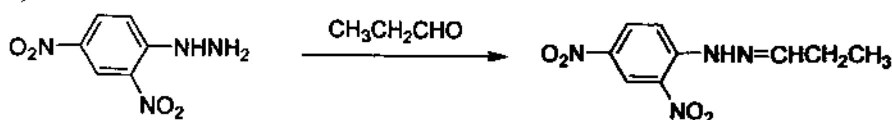
f)



g)

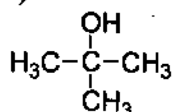


h)

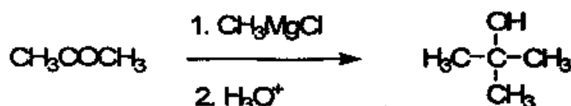


7.4. Những hợp chất nào trong những alcohol sau đây có thể được điều chế từ phản ứng giữa hợp chất ketone và hợp chất cơ magnesium, hoặc từ phản ứng của hợp chất ester và một lượng thừa cơ magnesium:

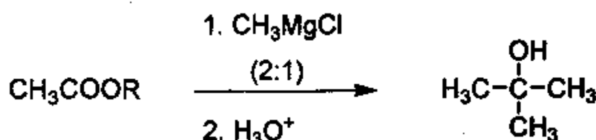
a)



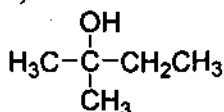
- Đi từ ketone:



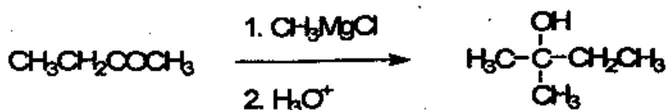
- Đi từ ester:

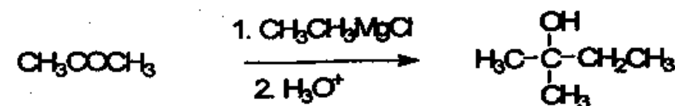


b)

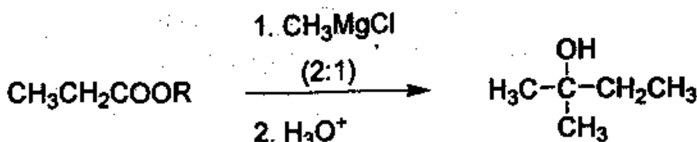


- Đi từ ketone:

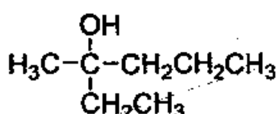




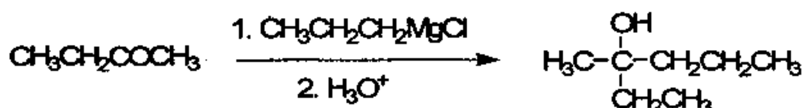
- Đi từ ester:

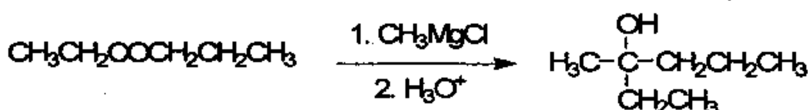


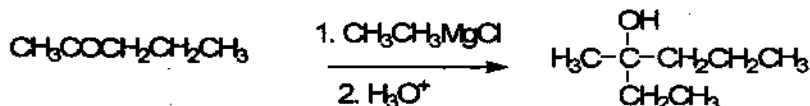
c)



- Đi từ ketone:

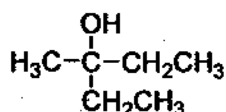




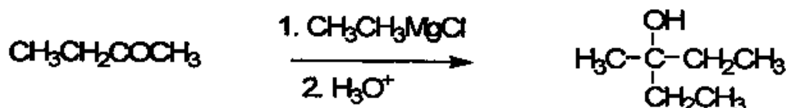


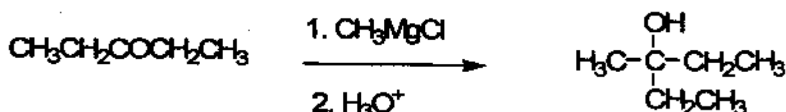
- Hợp chất alcohol bậc ba này không thể được điều chế từ phản ứng giữa hợp chất ester và một lượng thừa cơ magnesium do không có hai gốc alkyl giống nhau.

d)

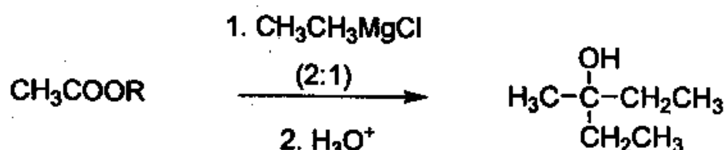


- Đi từ ketone:

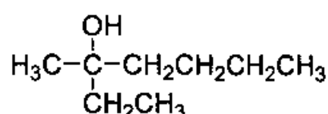




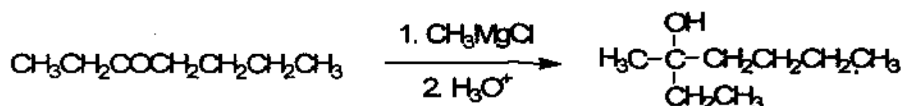
- Đi từ ester:

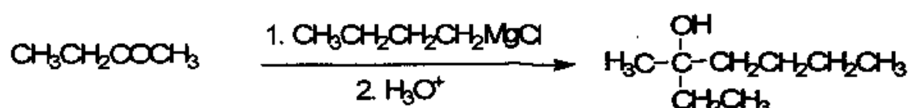


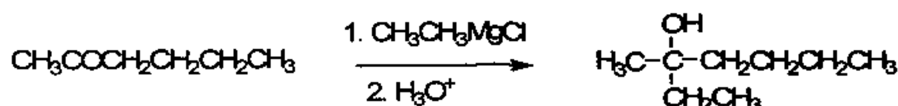
e)



- Đi từ ketone:

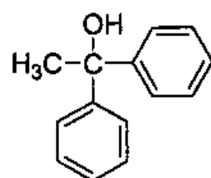




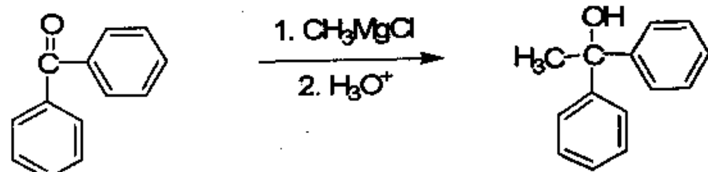


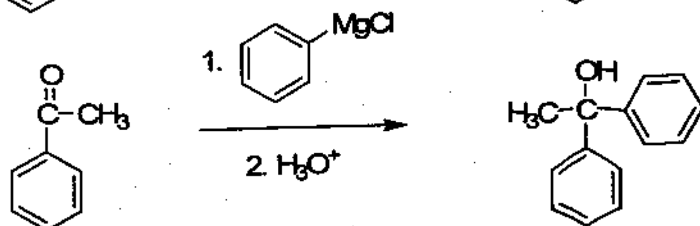
- Hợp chất alcohol bậc ba này không thể được điều chế từ phản ứng giữa hợp chất ester và một lượng thừa cơ magnesium do không có hai gốc alkyl giống nhau.

f)

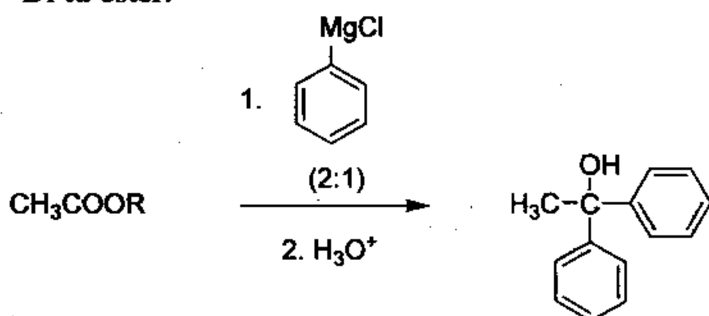


- Đi từ ketone:



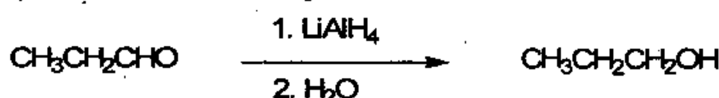


- Đi từ ester:

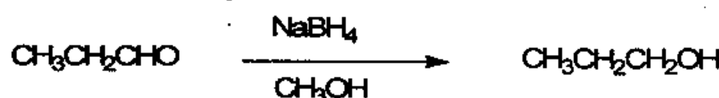


7.5. Xác định sản phẩm của phản ứng giữa propanal với các hợp chất sau đây:

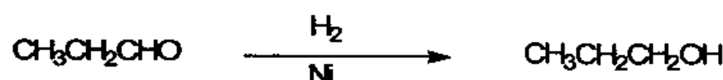
a) lithium aluminum hydride



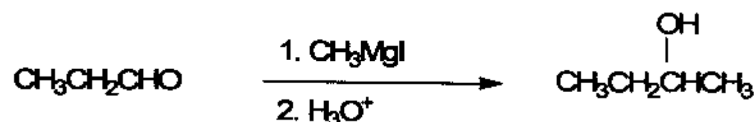
b) sodium borohydride



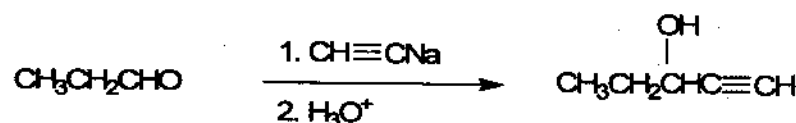
c) hydrogen (có mặt xúc tác nickel)



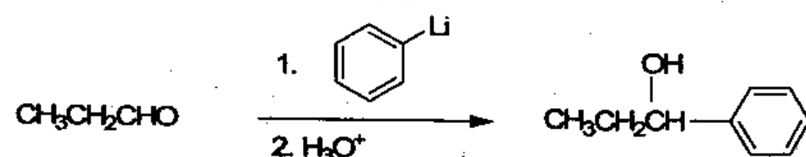
d) methylmagnesium iodide, sau đó thủy phân với xúc tác acid



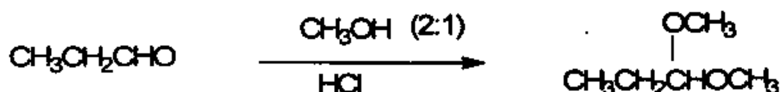
e) sodium acetylide, sau đó thủy phân với xúc tác acid



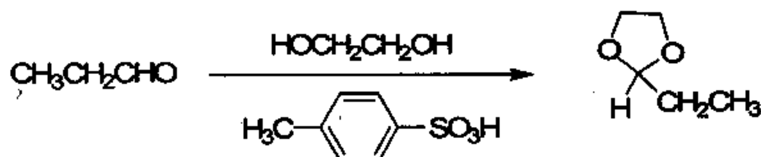
f) phenyllithium, sau đó thủy phân với xúc tác acid



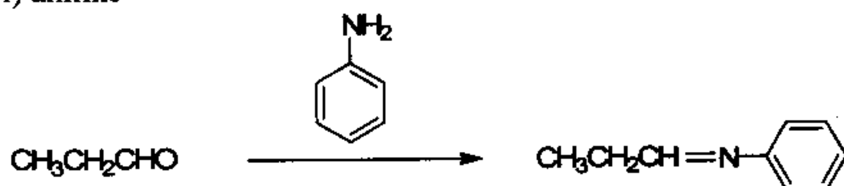
g) methanol, có mặt khí hydrogen chloride hòa tan



h) ethylene glycol, có mặt *p*-toluenesulfonic acid trong benzene



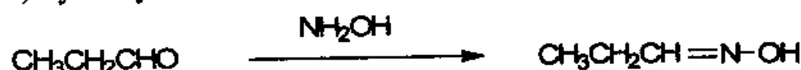
i) aniline



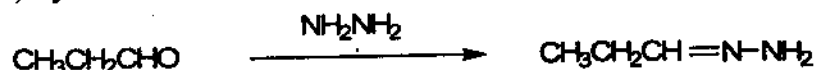
j) dimethylamine, có mặt *p*-toluenesulfonic acid trong benzene



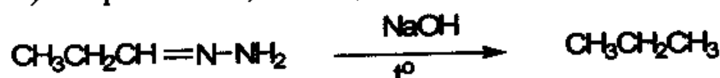
k) hydroxylamine



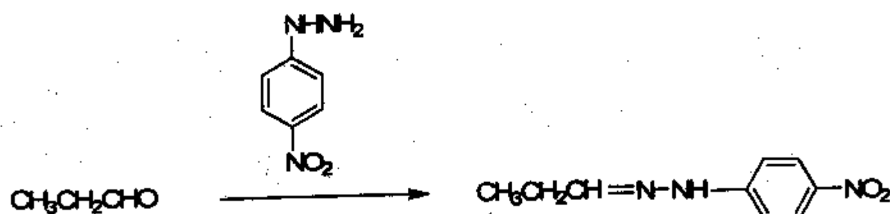
l) hydrazine



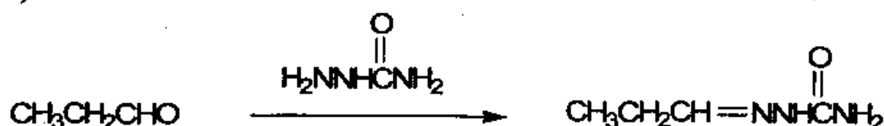
m) sản phẩm câu l), được gia nhiệt với NaOH trong triethylene glycol



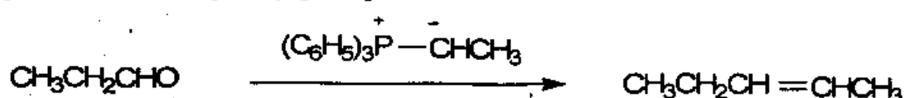
n) *p*-nitrophenylhydrazine



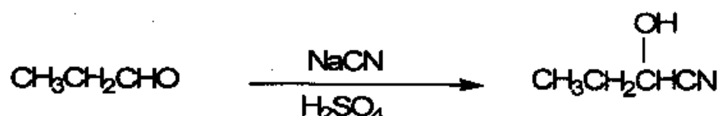
o) semicarbazide



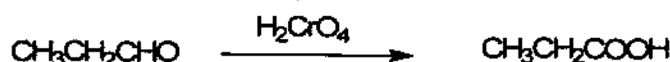
p) ethylidenetriphenylphosphorane



q) sodium cyanide, có mặt sulfuric acid

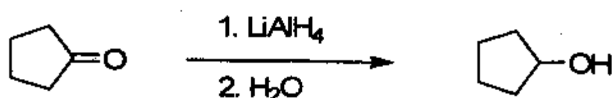


r) chromic acid

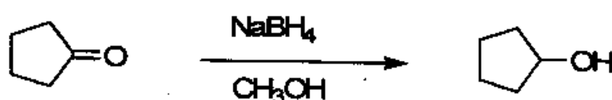


7.6. Xác định sản phẩm của các phản ứng tương tự như câu 7.5, trong đó cyclopentanone được sử dụng thay thế cho propanal.

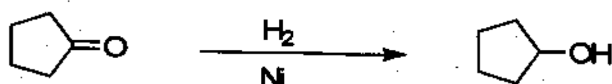
a) lithium aluminum hydride



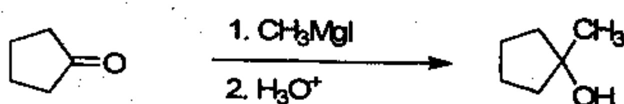
b) sodium borohydride



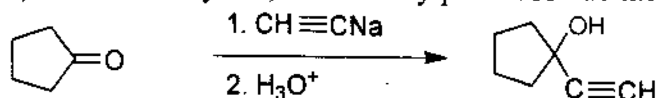
c) hydrogen (có mặt xúc tác nickel)



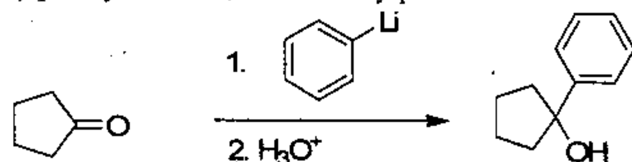
d) methylmagnesium iodide, sau đó thủy phân với xúc tác acid



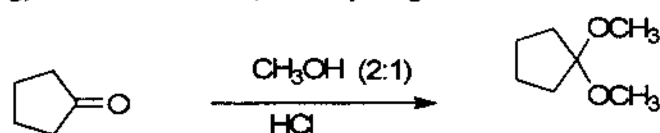
e) sodium acetylide, sau đó thủy phân với xúc tác acid



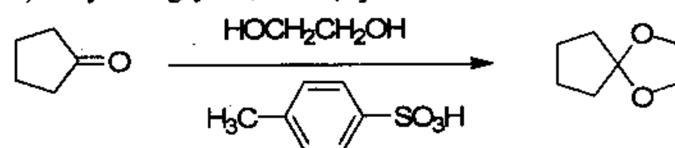
f) phenyllithium, sau đó thủy phân với xúc tác acid



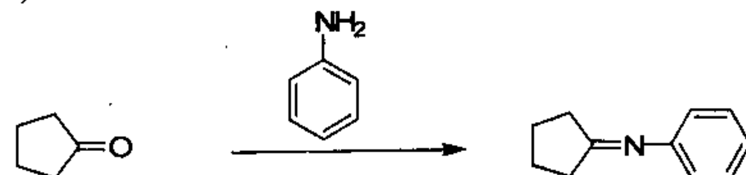
g) methanol, có mặt khí hydrogen chloride hòa tan



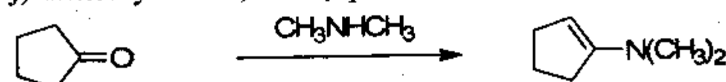
h) ethylene glycol, có mặt *p*-toluenesulfonic acid trong benzene



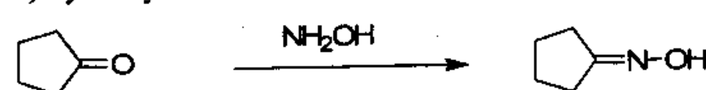
i) aniline



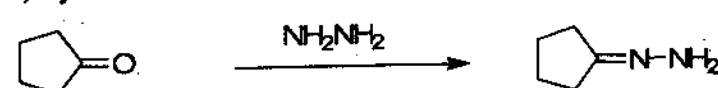
j) dimethylamine, có mặt *p*-toluenesulfonic acid trong benzene



k) hydroxylamine



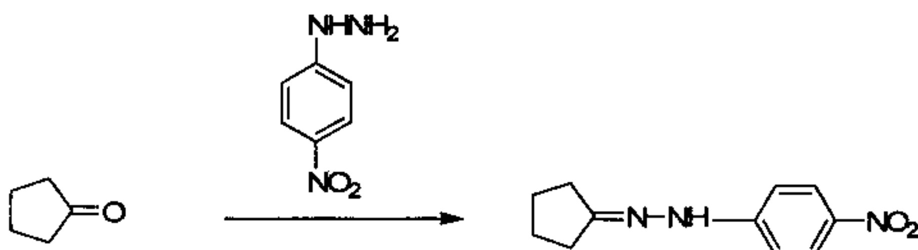
l) hydrazine



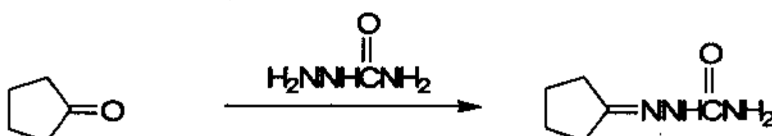
m) sản phẩm câu l), được gia nhiệt với NaOH trong triethylene glycol



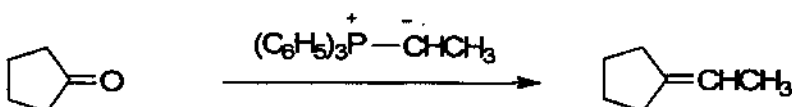
n) *p*-nitrophenylhydrazine



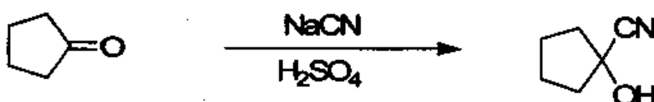
o) semicarbazide



p) ethylidenetriphenylphosphorane



q) sodium cyanide, có mặt sulfuric acid

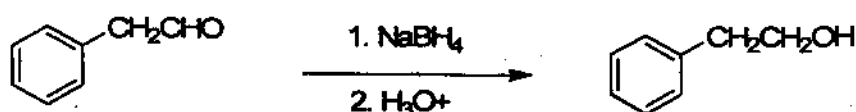


r) chromic acid

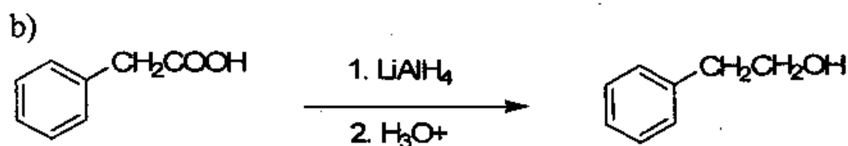
- Phản ứng không xảy ra.

7.7. Xác định cấu trúc tác chất và các điều kiện thích hợp để thực hiện các chuyển hóa sau đây:

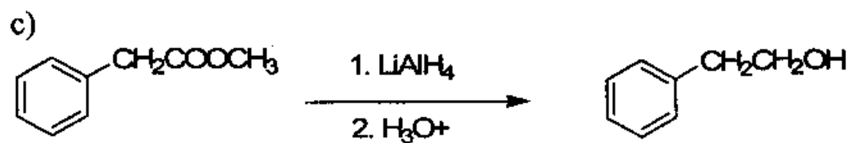
a)



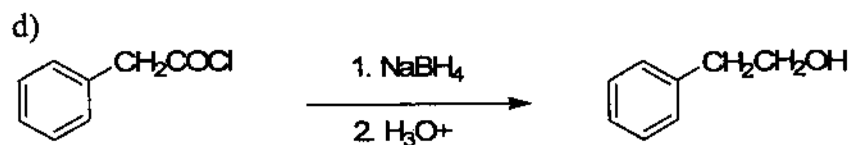
b)


CH2COOH
1. LiAlH4
2. H3O+
CH2CH2OH

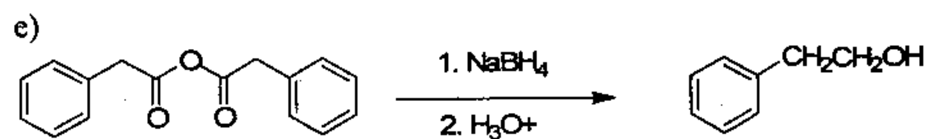
c)


CH2COOCH3
1. LiAlH4
2. H3O+
CH2CH2OH

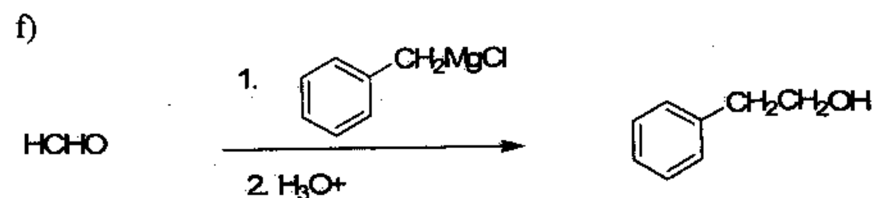
d)


CH2COCl
1. NaBH4
2. H3O+
CH2CH2OH

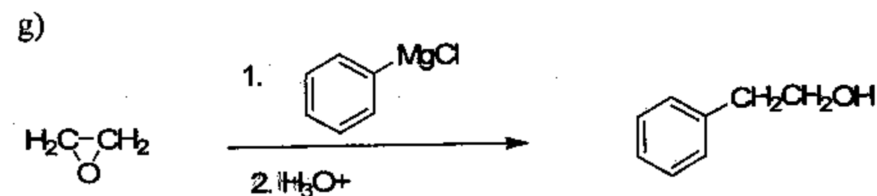
e)


1. NaBH4
2. H3O+
CH2CH2OH

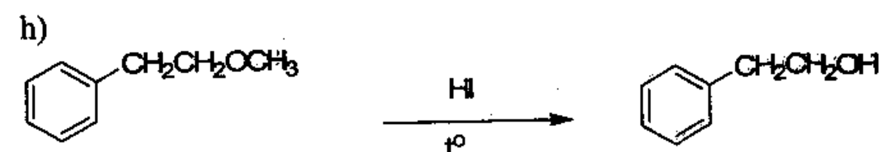
f)


HCHO
1.
CH2MgCl
2. H3O+
CH2CH2OH

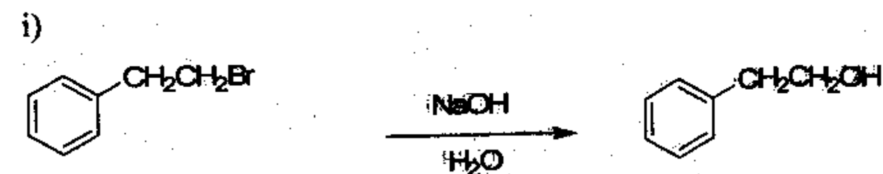
g)


H2C–CH2
O
1.
MgCl
2. H3O+
CH2CH2OH

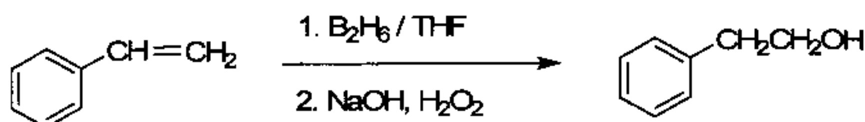
h)


CH2CH2OCH3
HI
t°
CH2CH2OH

i)

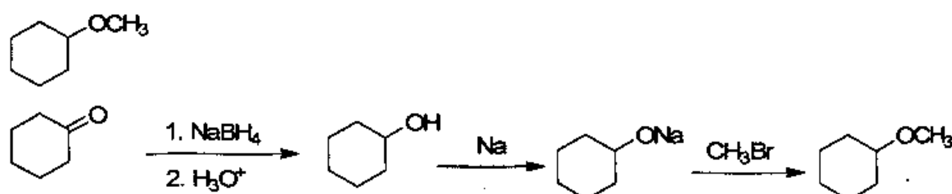

CH2CH2Br
NaOH
H2O
CH2CH2OH

k)

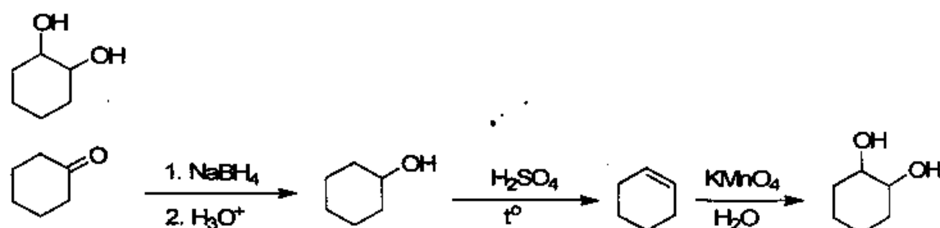


7.8. Sử dụng cyclohexanone làm tác chất ban đầu, viết các phương trình phản ứng điều chế các chất sau đây, sử dụng thêm các hóa chất tự chọn khác:

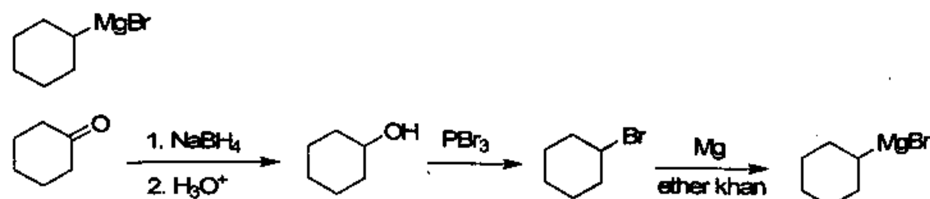
a)



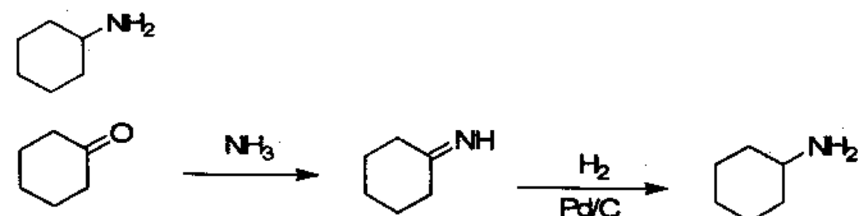
b)



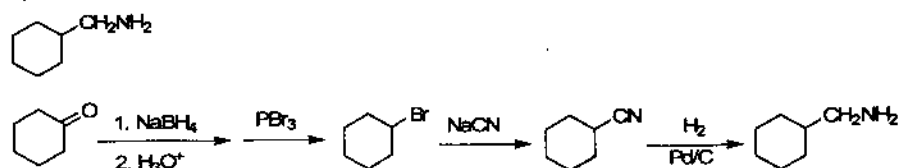
c)



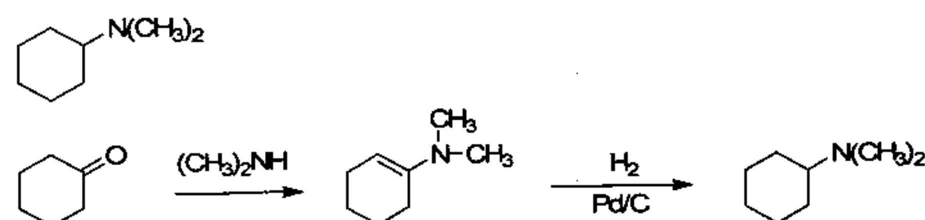
d)



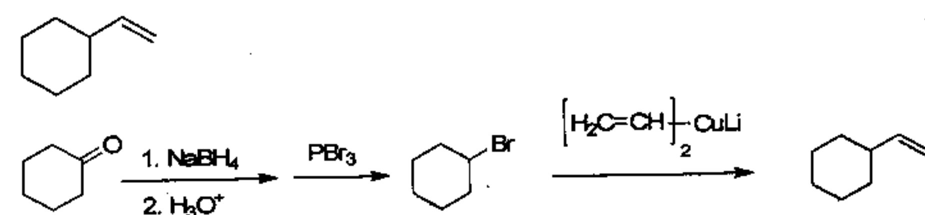
e)


CH2NH2
O
1. NaBH4
2. H3O+
PBr3
Br
NaCN
CN
H2
Pd/C
CH2NH2

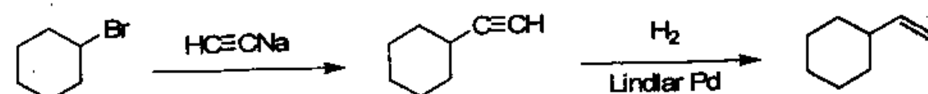
f)


N(CH3)2
O
(CH3)2NH
CH3
N-CH3
H2
Pd/C
N(CH3)2

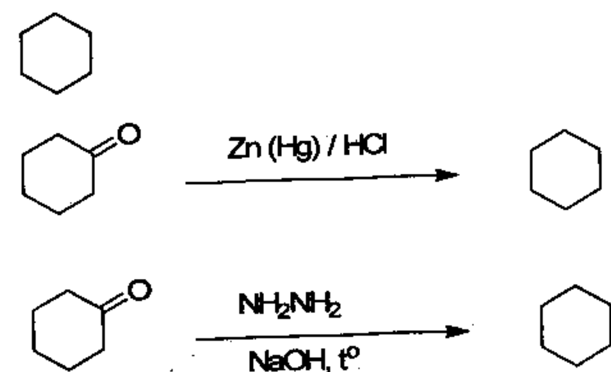
g)


O
1. NaBH4
2. H3O+
PBr3
Br
[H2C=CH]2CuLi

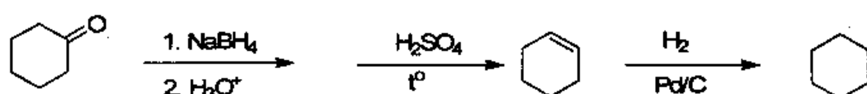
Hoặc


Br
HC≡CNa
C≡CH
H2
Lindlar Pd

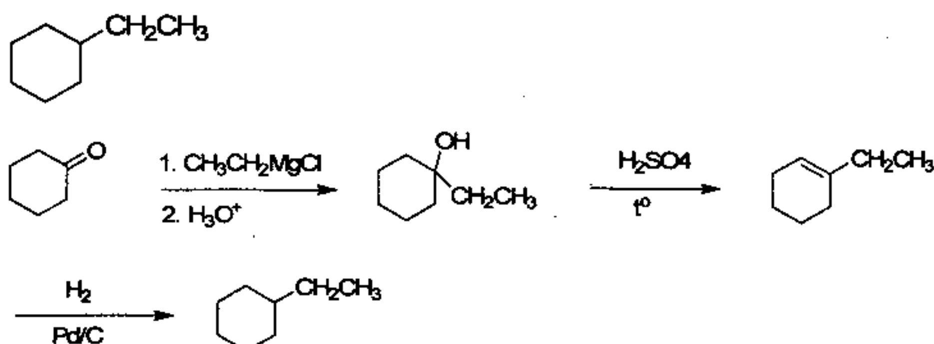
h)

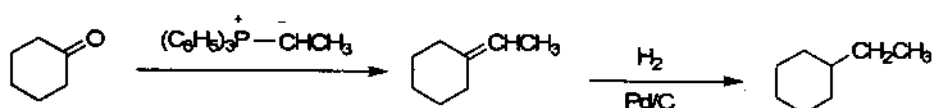

O
Zn (Hg) / HCl
O
NH2NH2
NaOH, t°

Hoặc

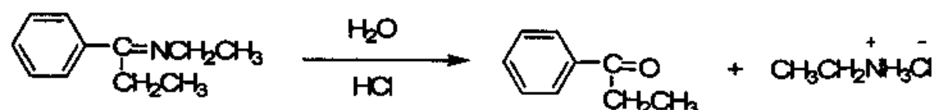


i)



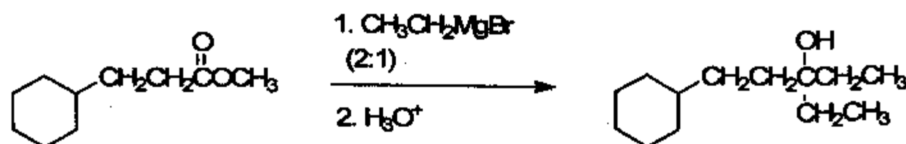


Hoặc

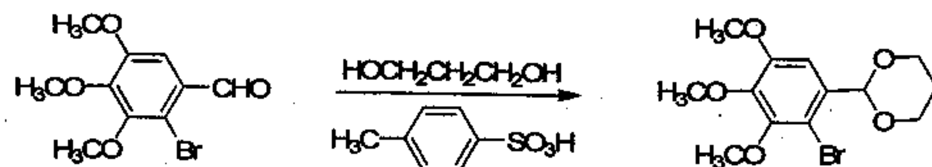


7.9. Xác định sản phẩm chính của các phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

a)

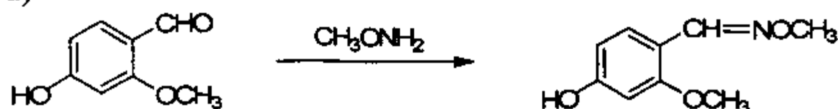


b)

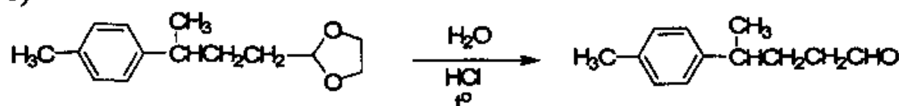


c)

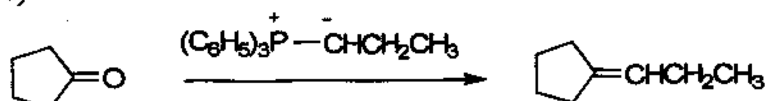
d)



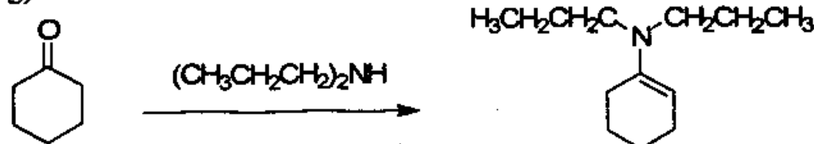
e)



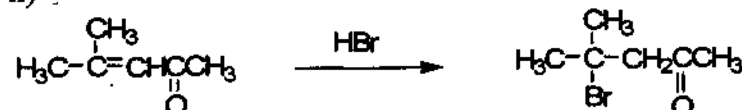
f)



g)

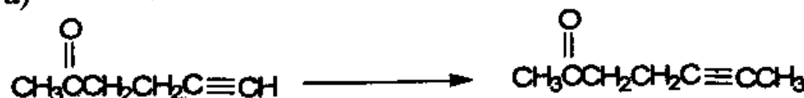


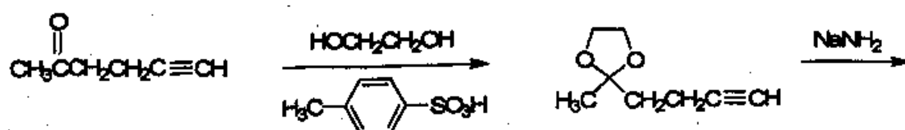
h)

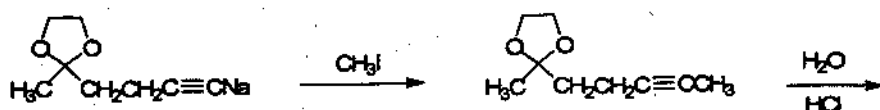


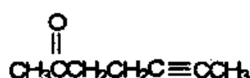
7.10. Thực hiện các quá trình điều chế sau đây, sử dụng thêm các hóa chất hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

a)

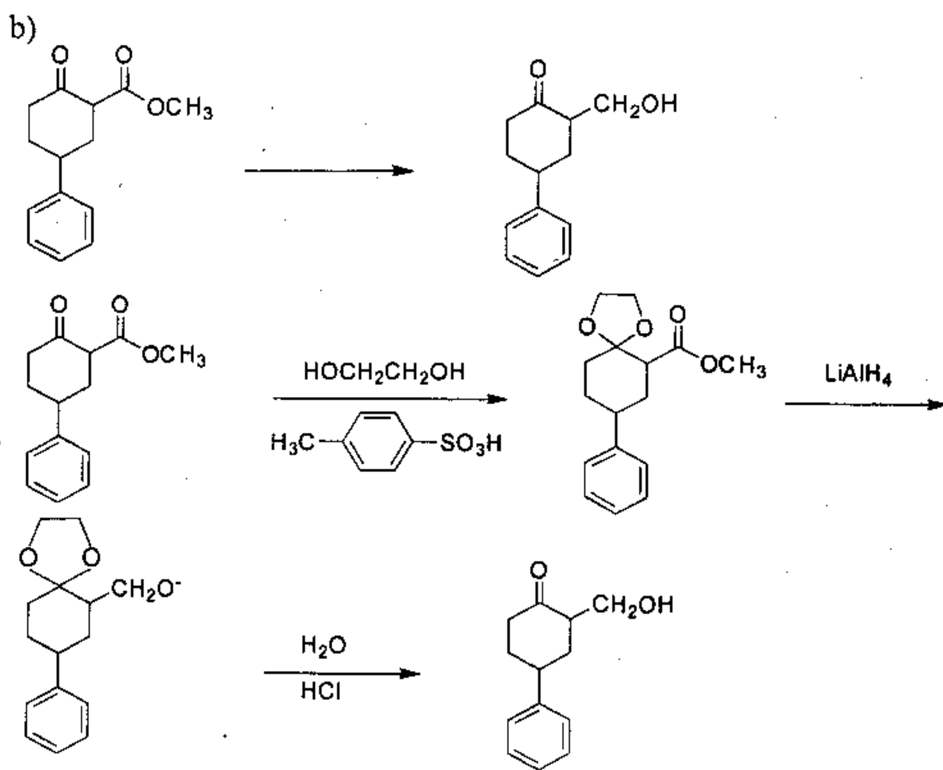






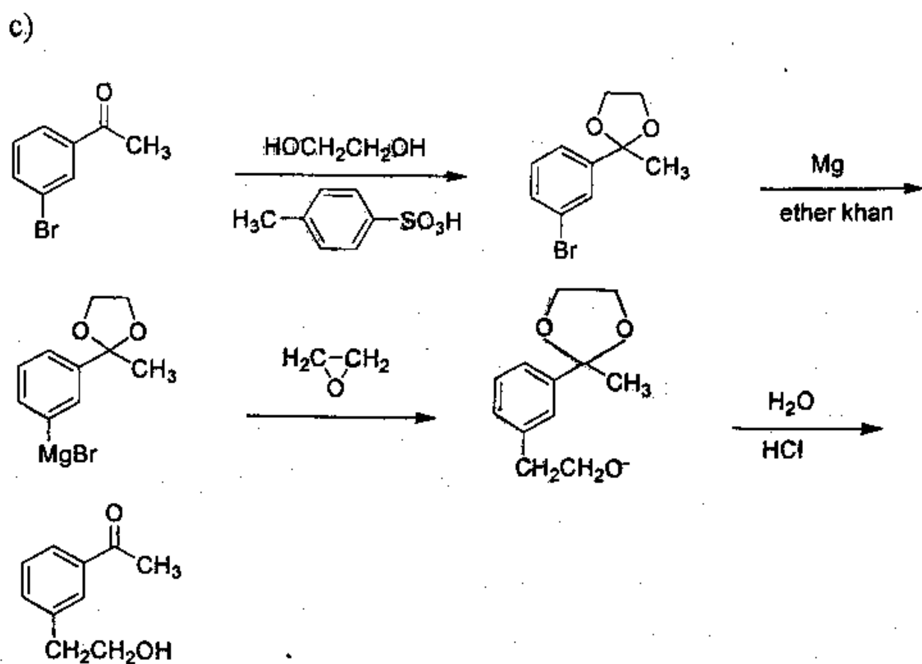


b)



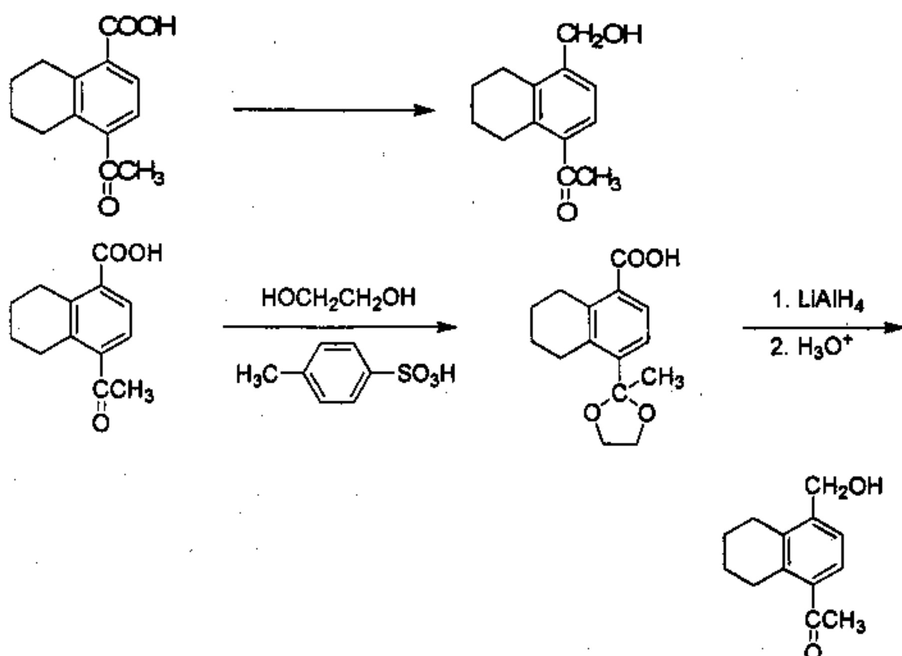
O
O
OCH3
O
CH2OH
O
O
OCH3
HOCH2CH2OH
H3C
SO3H
O
O
O
OCH3
LiAlH4
O
O
CH2O-
H2O
HCl
O
CH2OH

c)



O
CH3
Br
HOCH2CH2OH
H3C
SO3H
O
O
CH3
Br
Mg
ether khan
O
O
CH3
MgBr
H2C-CH2
O
O
O
CH3
CH2CH2O-
H2O
HCl
O
CH3
CH2CH2OH

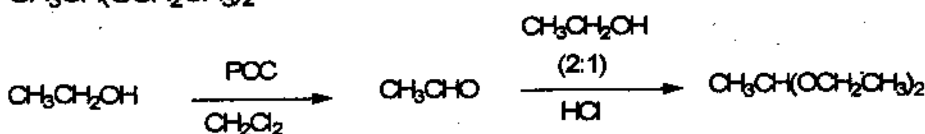
d)



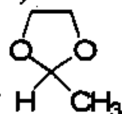
7.11. Chỉ sử dụng ethanol làm nguồn cung cấp carbon cho sản phẩm, cùng với các tác nhân hữu cơ và vô cơ tự chọn khác, hãy thực hiện quá trình điều chế các chất sau đây:

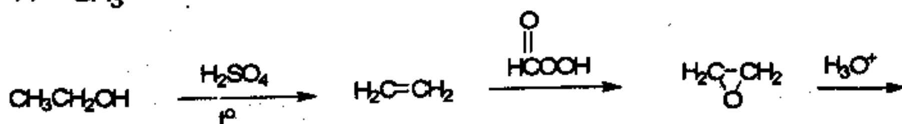
a)

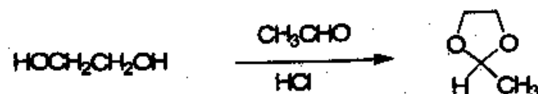




b)

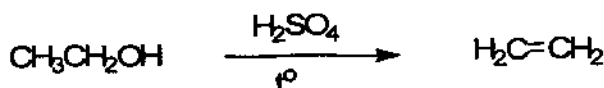




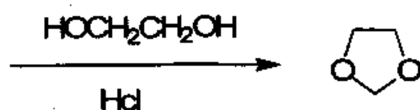


c)

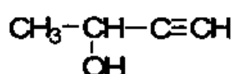


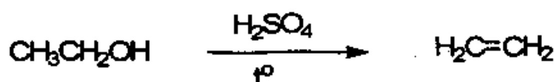

CH3CH2OH
H2SO4
t°
H2C=CH2

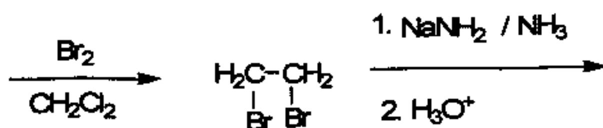

1. O3
2. Zn / CH3COOH
HCHO

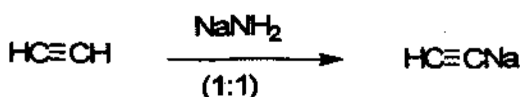

HOCH2CH2OH
Hcl

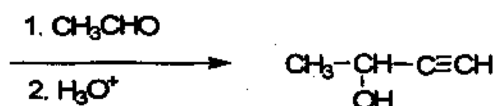
d)


CH3-CH-C≡CH
OH


CH3CH2OH
H2SO4
t°
H2C=CH2

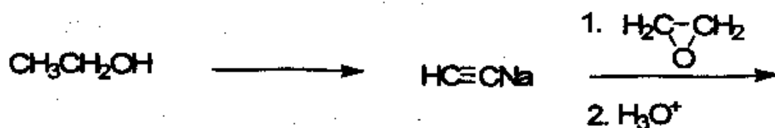

Br2
CH2Cl2
H2C-CH2
Br Br
1. NaNH2 / NH3
2. H3O+


HC≡CH
NaNH2
(1:1)
HC≡CNa


1. CH3CHO
2. H3O+
CH3-CH-C≡CH
OH

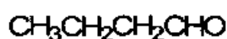
e)

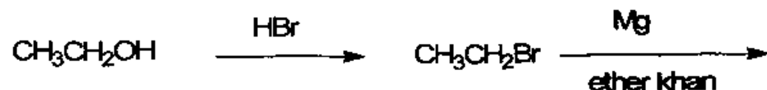

HC≡CCH2CHO

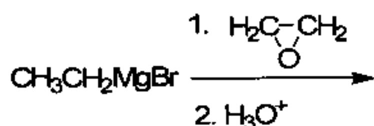

CH3CH2OH
HC≡CNa
1. H2C-CH2
O
2. H3O+


HC≡CCH2CH2OH
PCC
HC≡CCH2CHO

f)



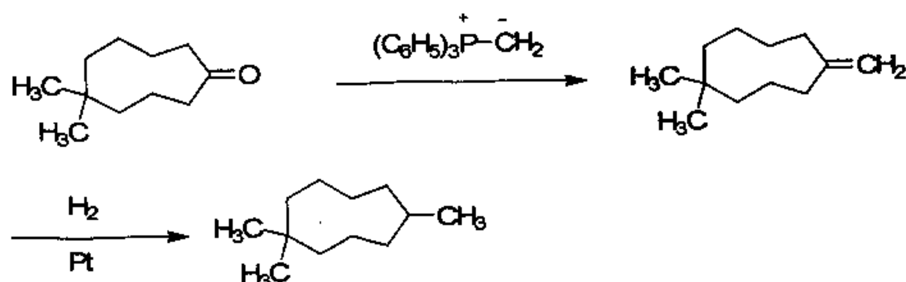




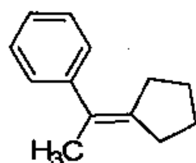


7.12. Sử dụng nguồn nguyên liệu đã cho cùng với các tác nhân hữu cơ và vô cơ tự chọn khác, thực hiện các quá trình tổng hợp hữu cơ sau đây:

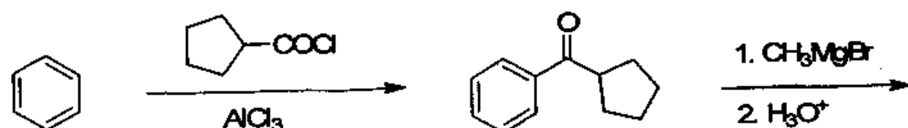
a) 1,1,5-trimethylcyclononane từ 5,5-dimethylcyclononane

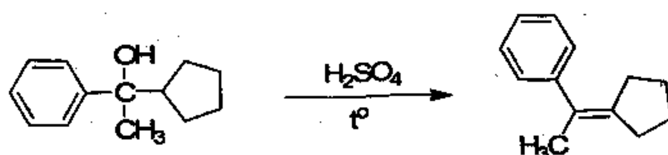


b)

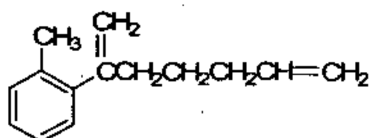


từ benzene và cyclopentanecarbonyl chloride

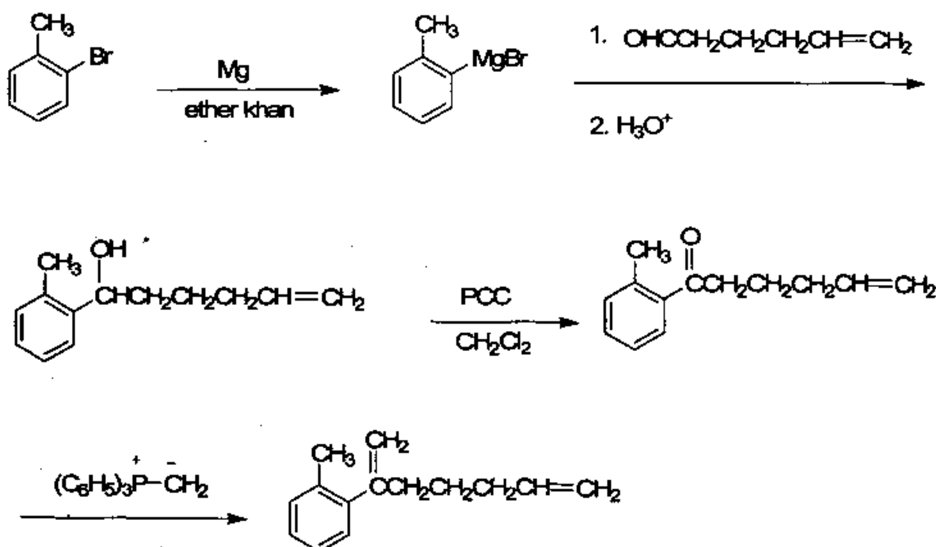




c)

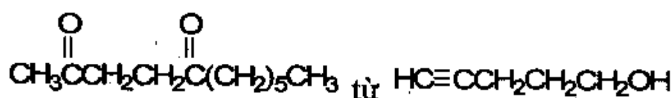


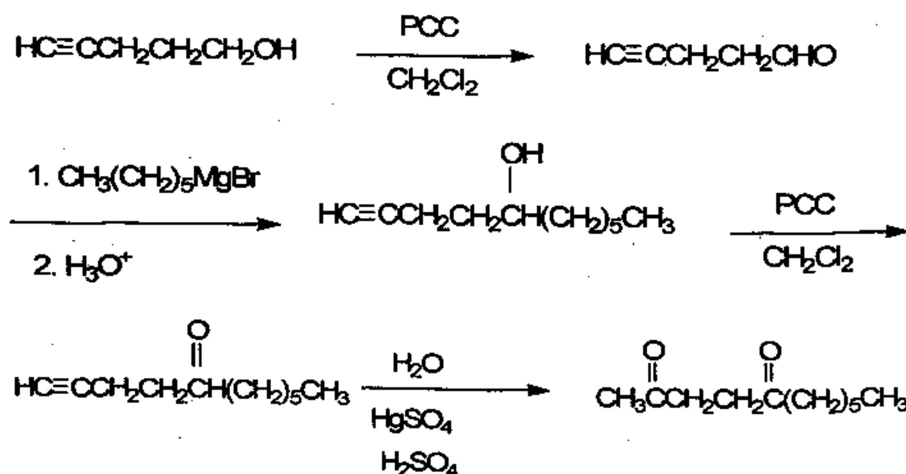
từ *o*-bromotoluene và 5-hexenal



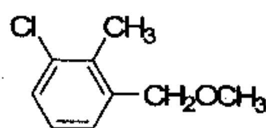
$(C_6H_5)_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}H_2$

d)

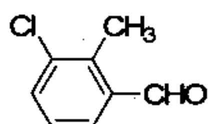


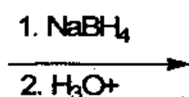


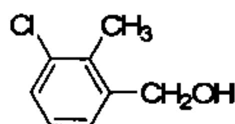
e)



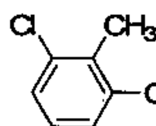
từ 3-chloro-2-methylbenzaldehyde



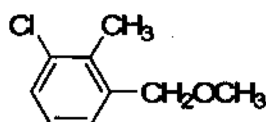






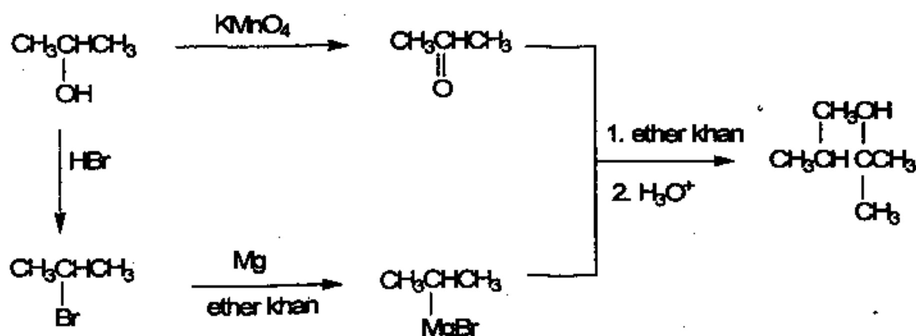




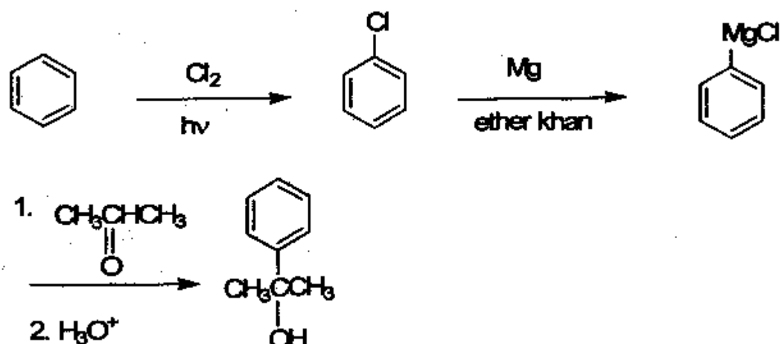


7.13. Hoàn thành các phương trình phản ứng sử dụng trong quá trình điều chế những hợp chất sau đây từ benzene và hợp chất alcohol chứa bốn hay ít hơn bốn nguyên tử carbon, sử dụng thêm những tác nhân hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

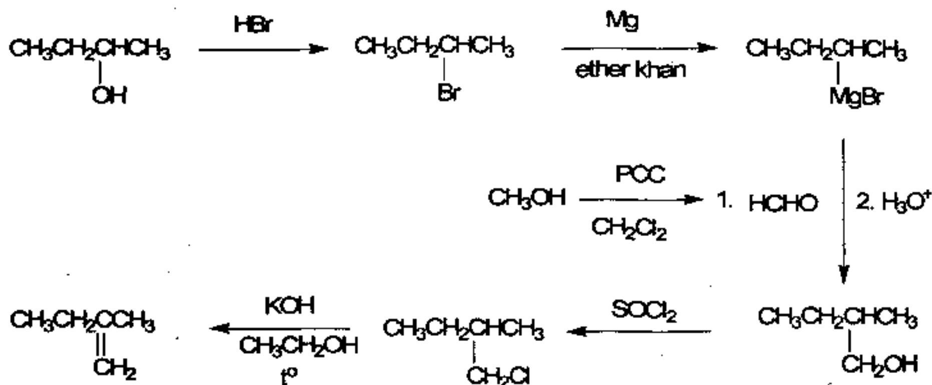
a) 2,3-dimethyl-2-butanol



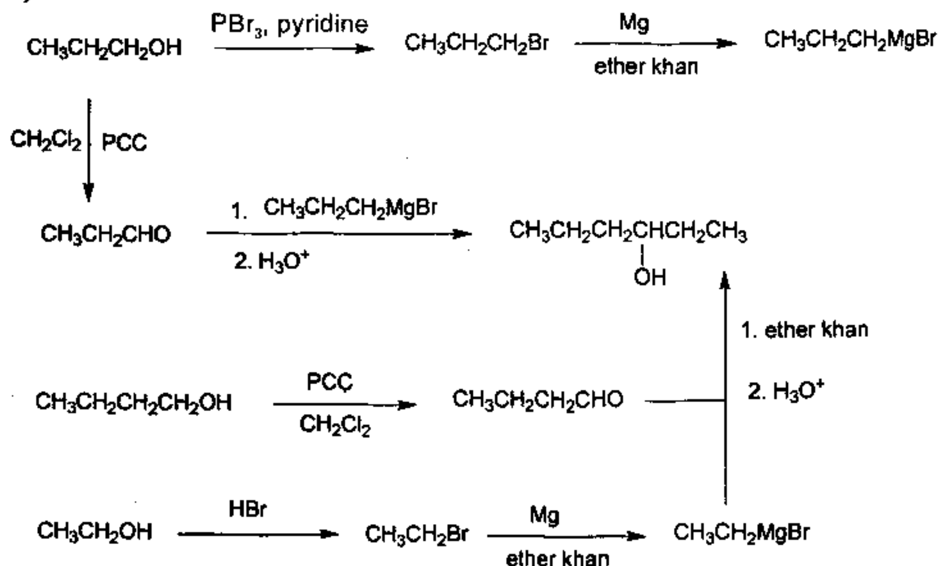
b) 2-phenyl-2-propanol



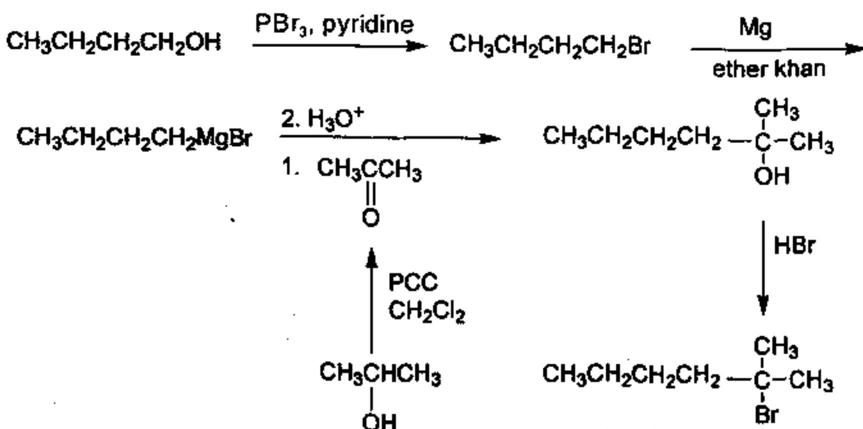
c) 2-methyl-1-butene



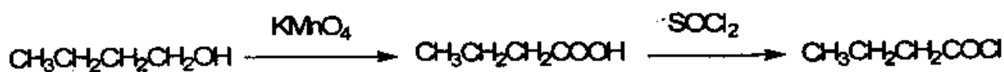
d) 3-hexanol

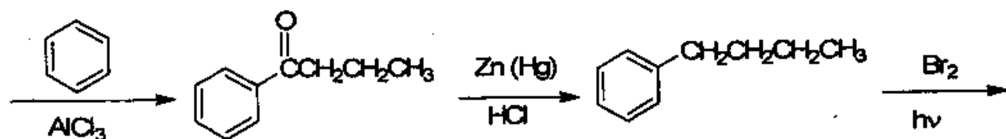


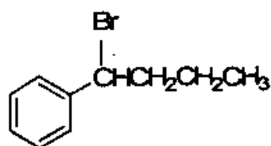
e) 2-bromo-2-methylhexane



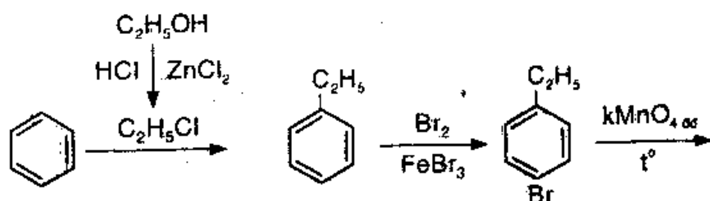
f) (1-bromobutyl)benzene

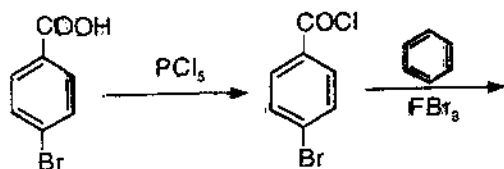


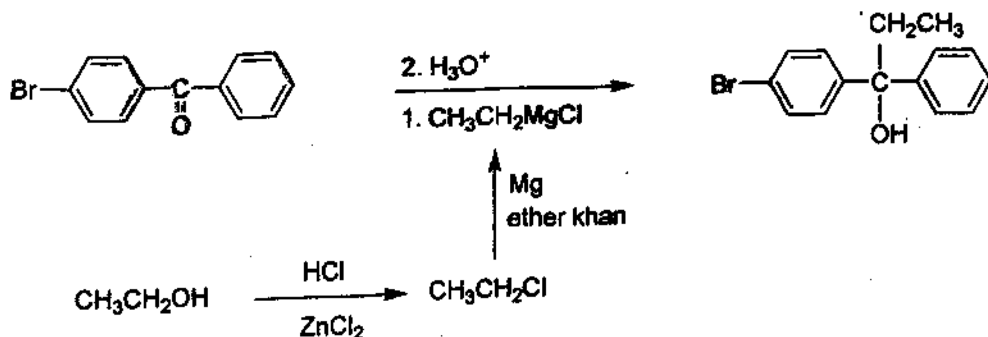




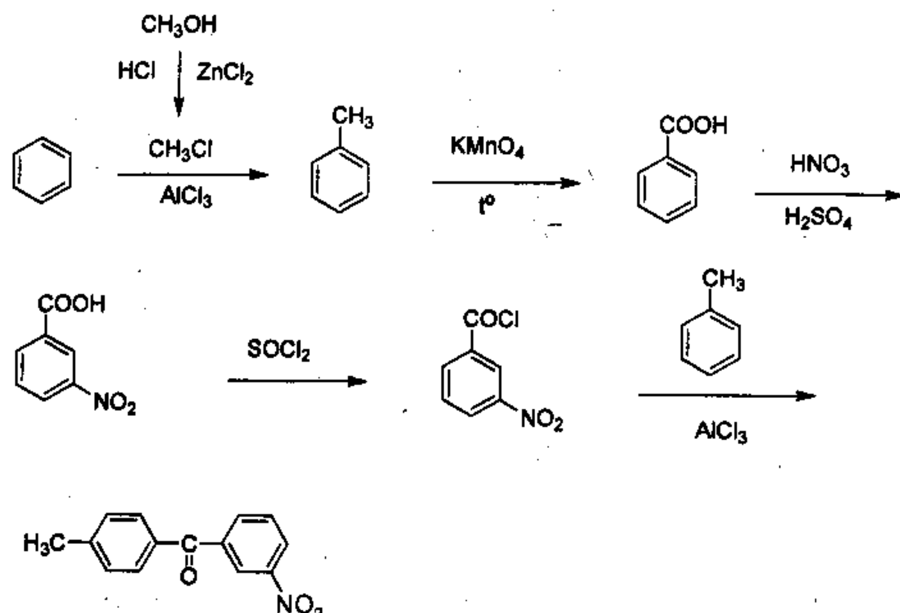
g) 1-*p*-bromophenyl-1-phenyl-1-propanol





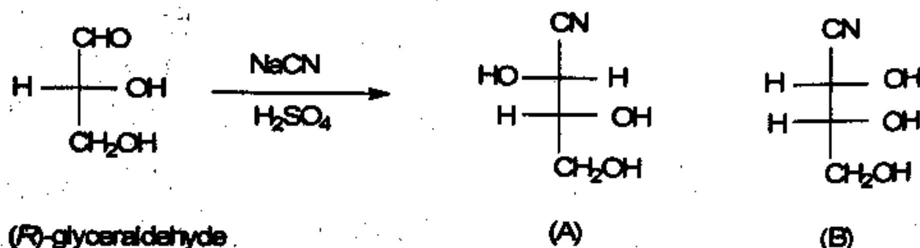


h) 3-nitro-4'-methylbenzophenone

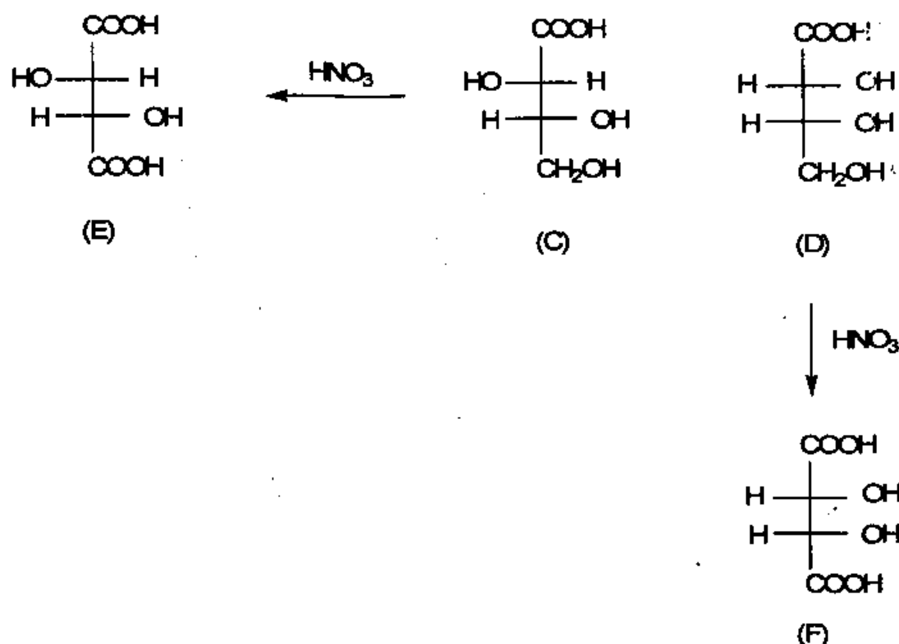


7.14. Hoàn thành các phản ứng sau đây, xác định tất cả các đồng phân lập thể hình thành trong từng phản ứng:

- Tác nhân ái nhân CN^- tấn công vào nhóm carbonyl theo hai phía ngược nhau, hình thành hai sản phẩm cộng với cấu hình của nguyên tử carbon bất đối xứng mới tạo thành là ngược nhau. Trong khi đó, cấu hình của nguyên tử carbon bất đối xứng ban đầu không thay đổi. Vì vậy, phản ứng hình thành hai đồng phân quang học không đối quang.

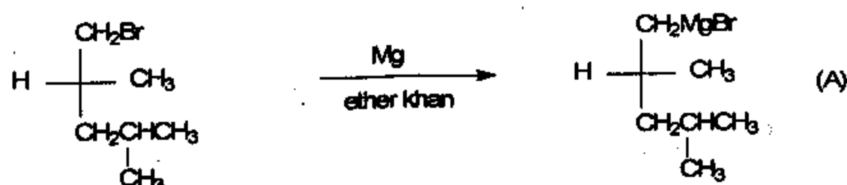


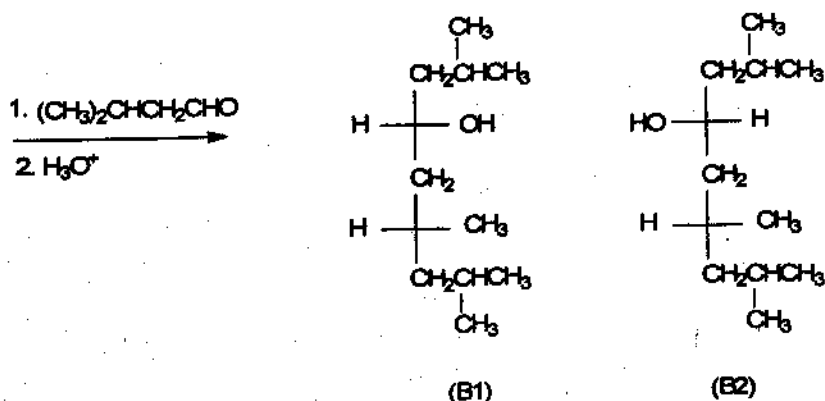


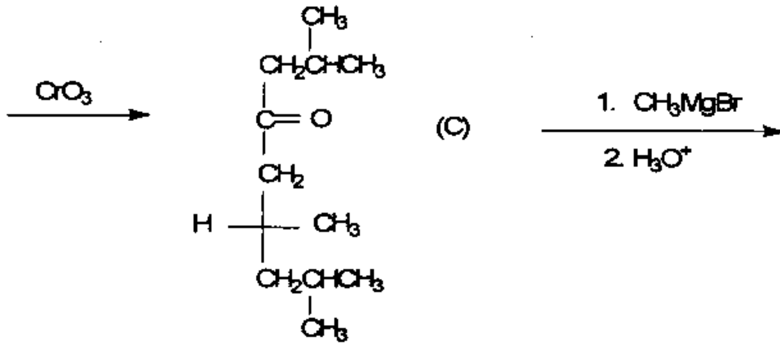


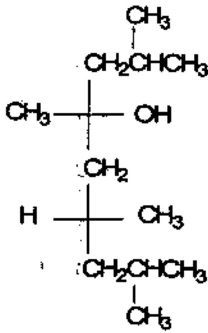
Trong đó, (E) có hoạt tính quang học, và (F) không có hoạt tính quang học do đây là đồng phân *meso*.

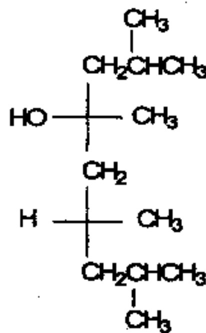
7.15. Hoàn thành các phản ứng sau đây, xác định tất cả các đồng phân lập thể hình thành trong từng phản ứng:

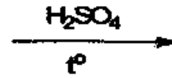




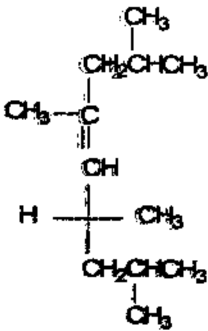


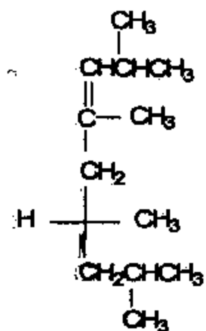


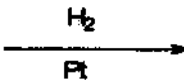




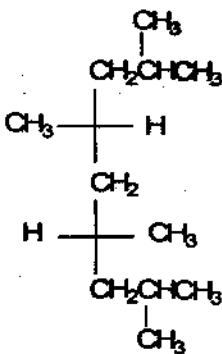
(D1) (D2)

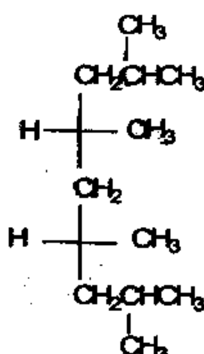






(D1) (D2)





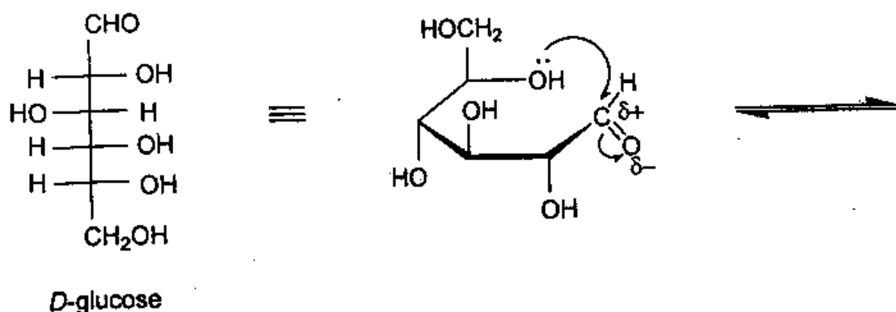
meso

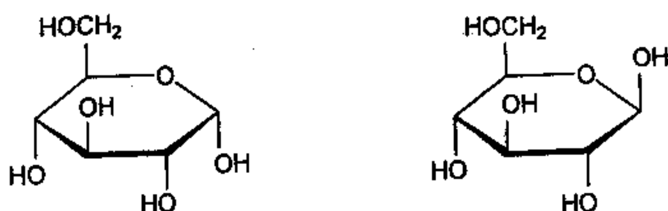
(F1) (F2)

Trong đó, (F1) có hoạt tính quang học, và (F2) không có hoạt tính quang học do đây là đồng phân *meso*.

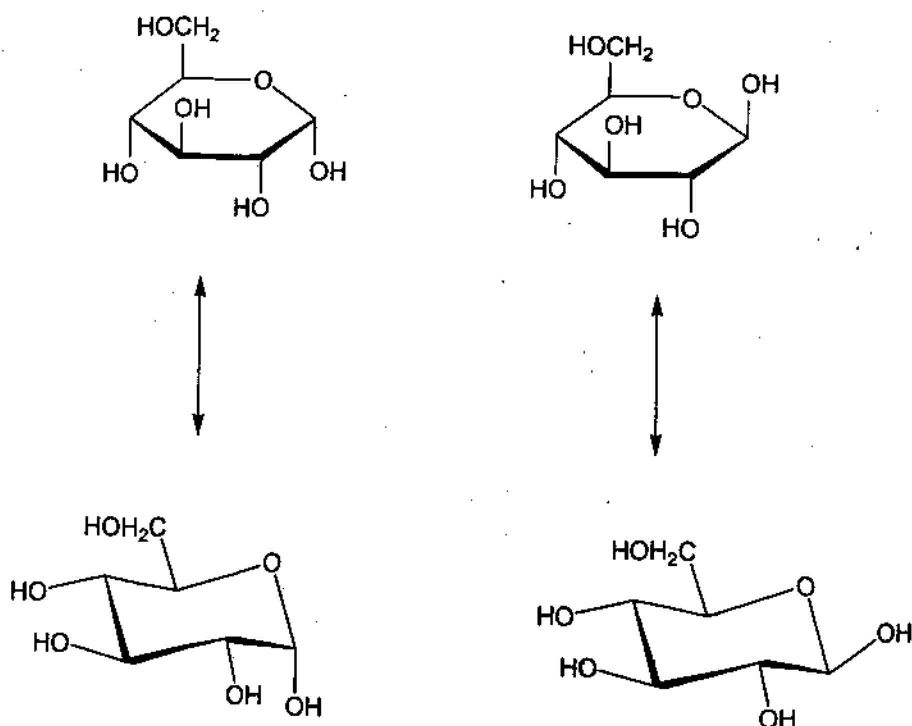
7.16. Trong dung dịch với dung môi là nước, đồng phân *D*-glucose chuyển hóa thành hai đồng phân dạng vòng. Xác định cấu trúc của hai đồng phân này:

- Trong dung dịch với dung môi là nước, nhóm –OH ở vị trí C5 của glucose phản ứng với nhóm aldehyde hình thành hợp chất hemiacetal như các phản ứng giữa các hợp chất aldehyde và alcohol thông thường.
- Do phản ứng này hình thành một nguyên tử carbon bất đối xứng mới, sản phẩm sẽ bao gồm hai đồng phân lập thể khác nhau:



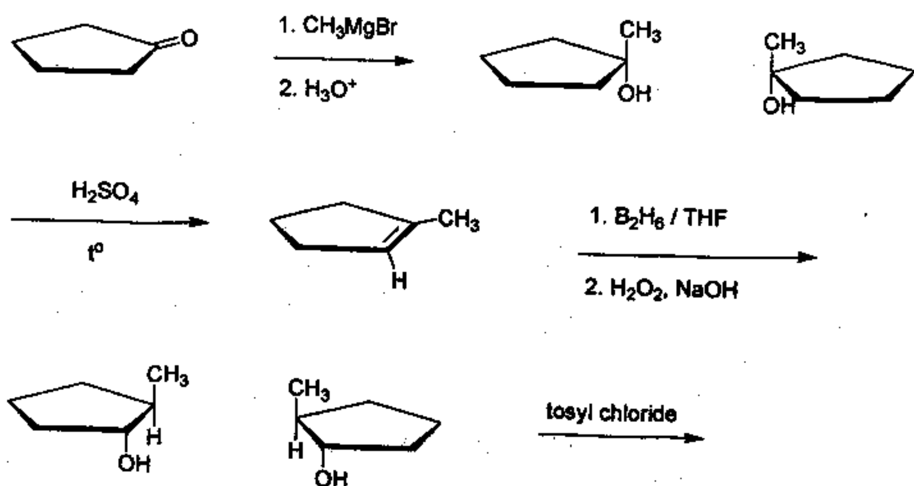


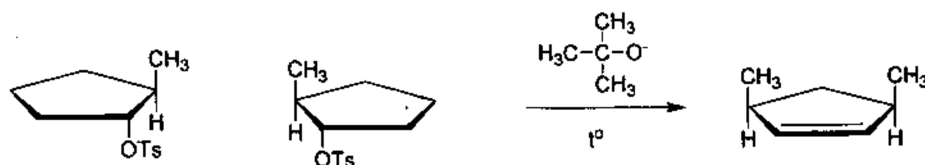
- Để xác định đồng phân nào bền hơn, cần đưa hai đồng phân nói trên về cấu dạng nghế, trong đó nhóm thế lớn nhất là $-CH_2OH$ phải ở vị trí *equatorial*. Các nhóm thế khác được bố trí ở vị trí *equatorial* hay *axial* tùy thuộc vào vị trí tương đối của chúng là *cis* hay *trans* so với nhóm $-CH_2OH$.



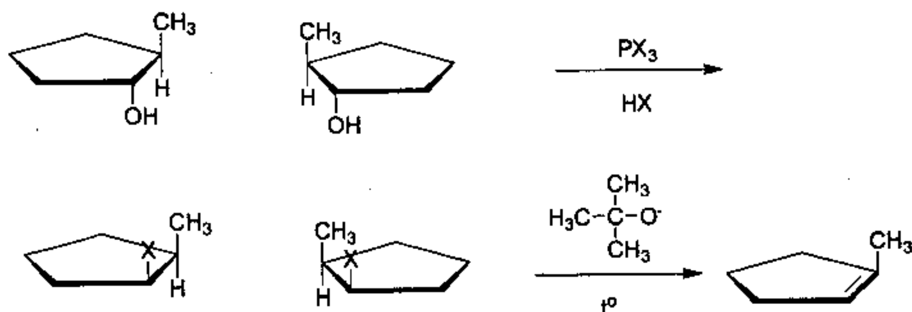
- Đồng phân thứ nhất có một nhóm thế -OH ở vị trí *axial*, trong khi đồng phân thứ hai có tất cả các nhóm thế ở vị trí *equatorial*. Do đó, đồng phân thứ hai bền hơn.

7.17. Hoàn thành chuỗi phản ứng sau đây, xác định các đồng phân lập thể có thể hình thành trong phản ứng:



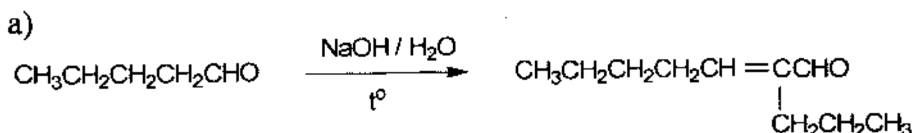


Trong giai đoạn (C) chuyển hóa thành (D), nếu không sử dụng tosyl chloride mà thay thế bằng các tác nhân như HX hay PX_3, phản ứng thế ái nhân lưỡng phân tử xảy ra và hình thành *cis*-2-halo-1-methylcyclopentane. Hợp chất này tham gia phản ứng tách loại kiểu *anti* sẽ hình thành sản phẩm chính là 1-methylcyclopentene:

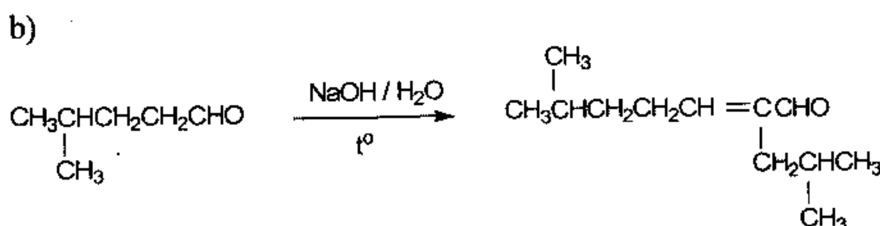


7.18. Hoàn thành các phản ứng ngưng tụ aldol sau đây:

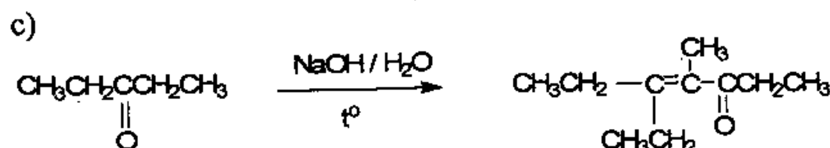
a)



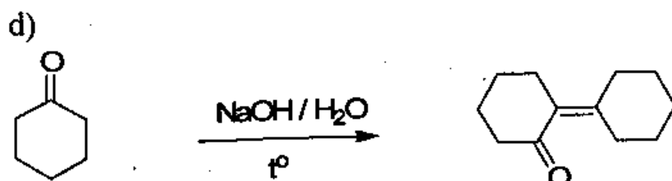
b)



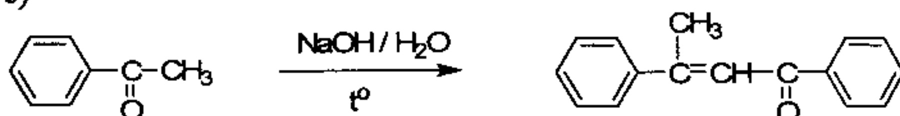
c)



d)

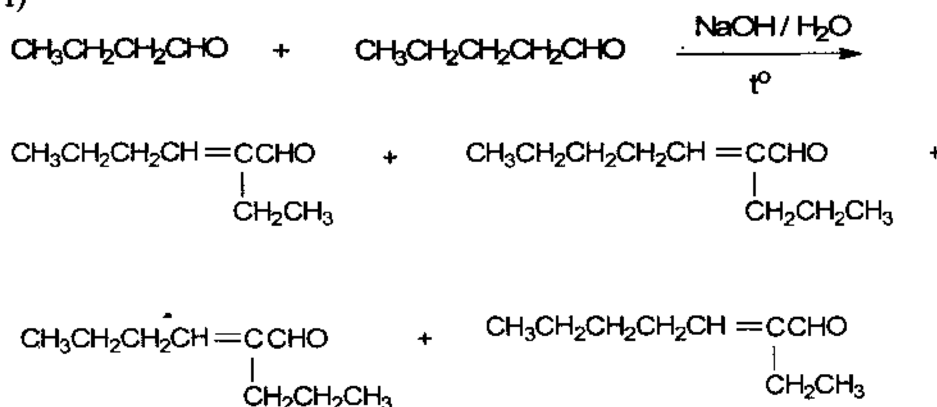


e)



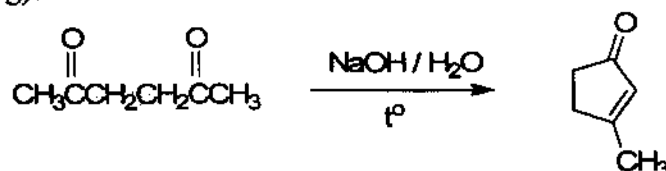
C-CH3
O
NaOH / H2O
t°
CH3
C=CH-C
O

f)



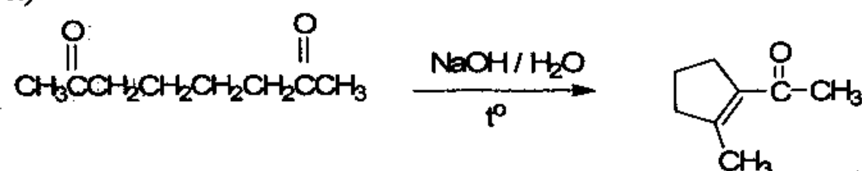
CH3CH2CH2CHO + CH3CH2CH2CH2CHO
NaOH / H2O
t°
CH3CH2CH2CH=CCHO
CH2CH3
+
CH3CH2CH2CH2CH=CCHO
CH2CH2CH3
+
CH3CH2CH2CH=CCHO
CH2CH2CH3
+
CH3CH2CH2CH2CH=CCHO
CH2CH3

g)



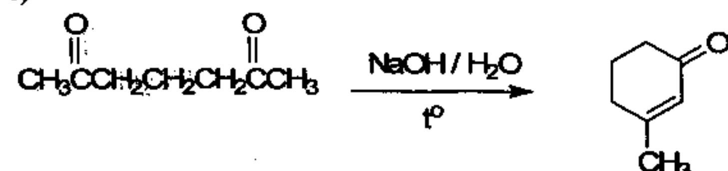
CH3CCH2CH2CCH3
NaOH / H2O
t°
O
CH3

h)



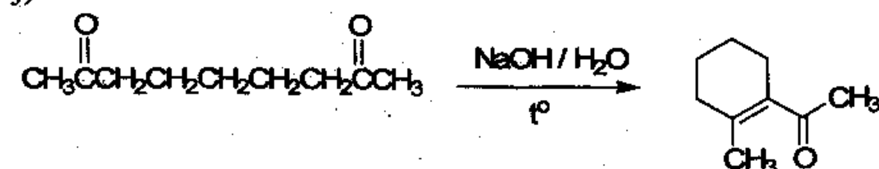
CH3CCH2CH2CH2CH2CCH3
NaOH / H2O
t°
C-CH3
CH3

i)



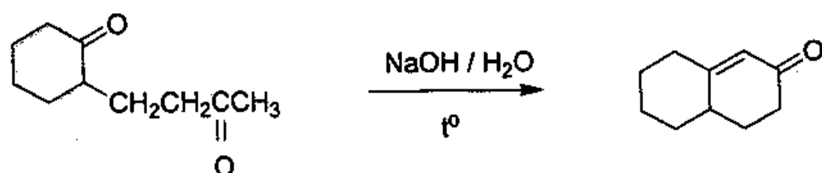
CH3CCH2CH2CH2CCH3
NaOH / H2O
t°
O
CH3

j)

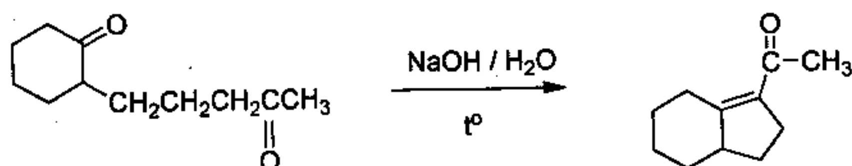


CH3CCH2CH2CH2CH2CH2CCH3
NaOH / H2O
t°
CH3
CH3
O

k)

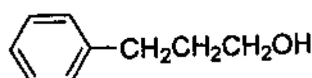


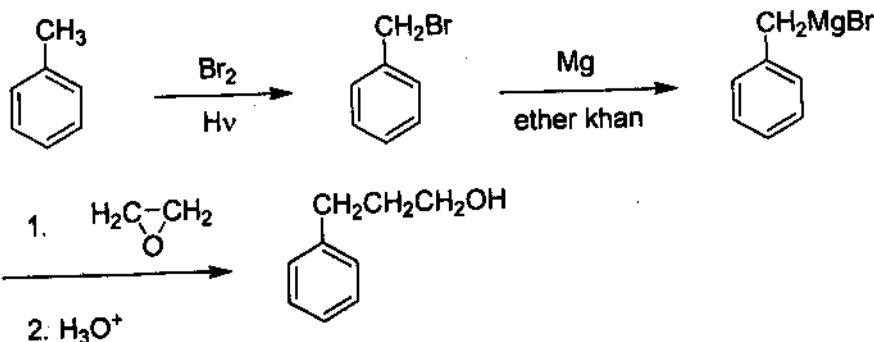
l)



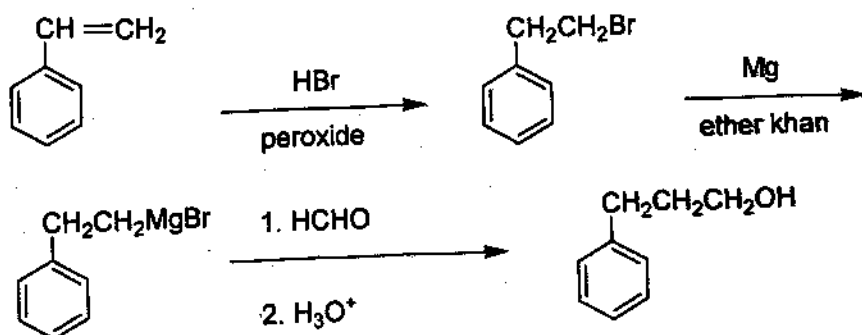
7.19. Chỉ sử dụng phương pháp tổng hợp hữu cơ dựa trên phản ứng giữa hợp chất cơ magnesium và hợp chất aldehyde hoặc ketone, trình bày các phương pháp có thể sử dụng để điều chế các hợp chất alcohol sau đây từ các hydrocarbon tương ứng:

a)

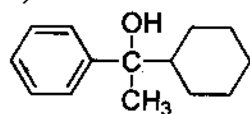


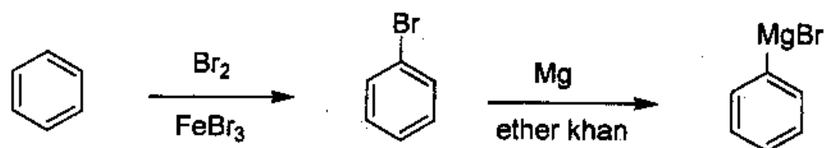


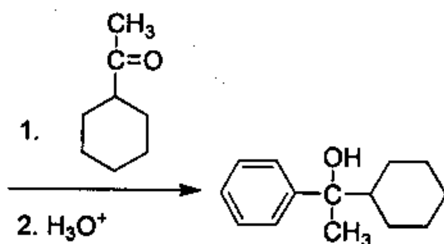
Hoặc là



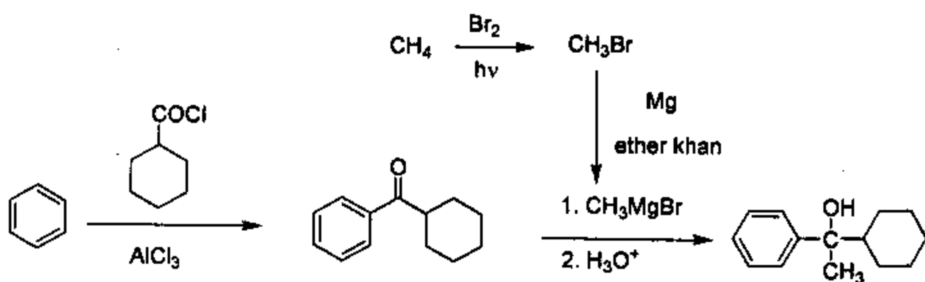
b)



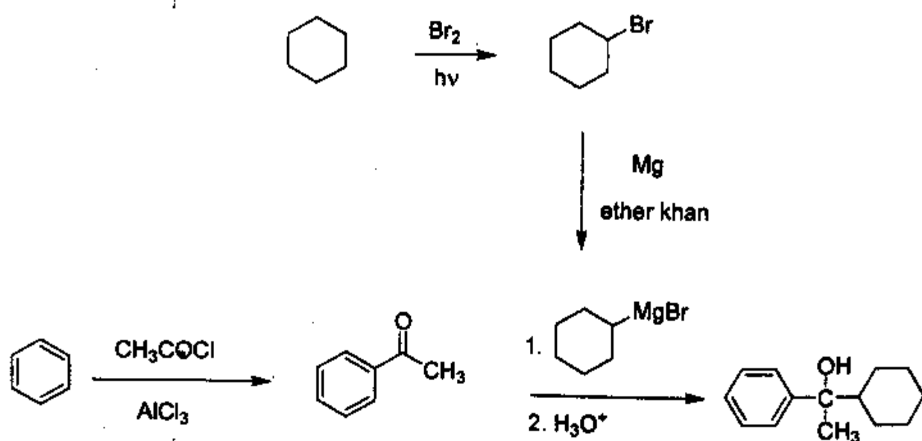




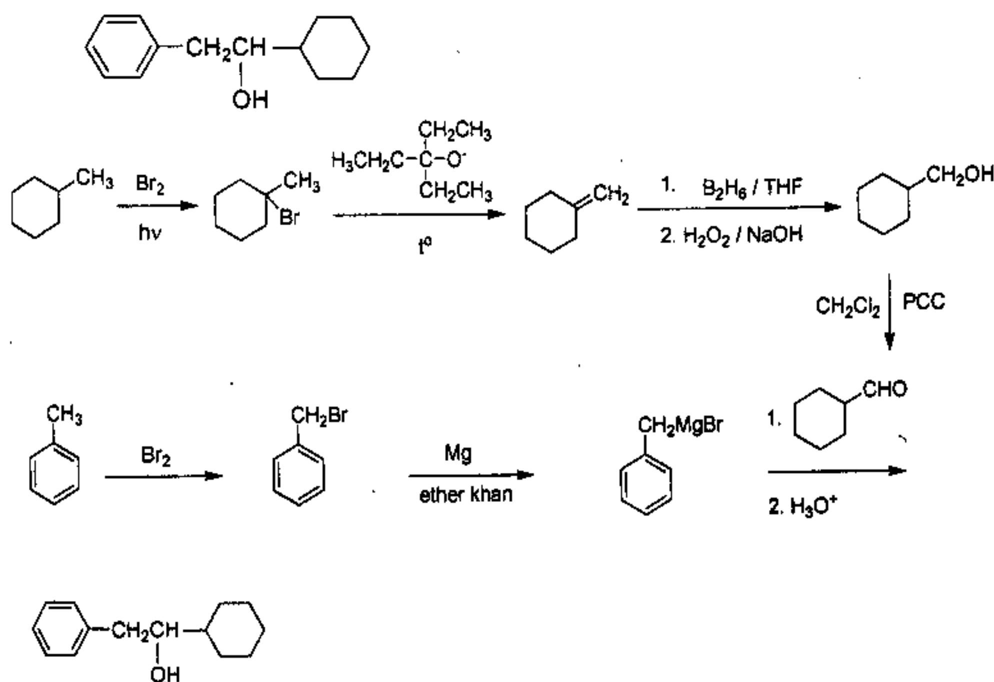
Hoặc là



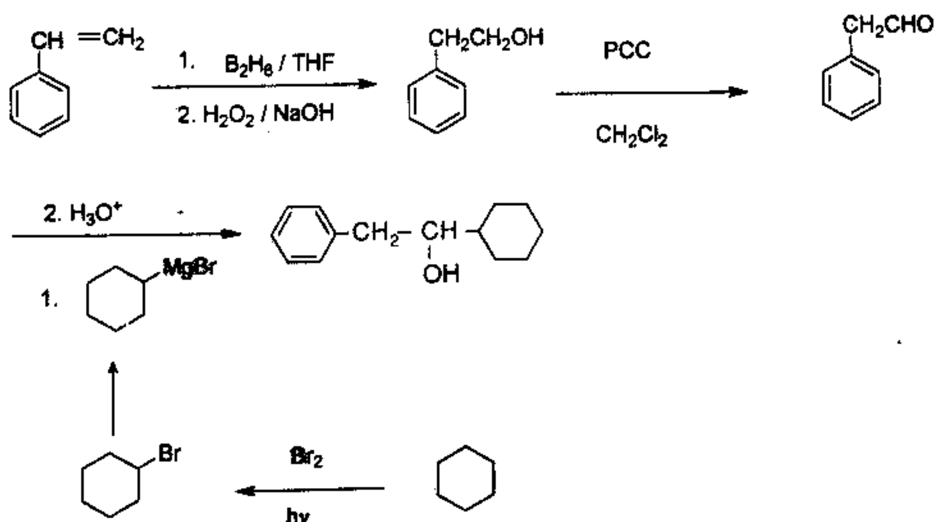
Hoặc là



c)

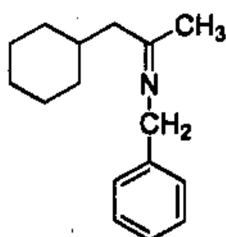


Hoặc là



7.20. Chỉ được sử dụng cyclohexane, Br_2, $(CH_3CH_2)_3CONa$, peroxide, CH_3OH, CH_3CH_2OH, HBr, Mg, ether khan, CuI, H_2SO_4, Li, $LiAlH_4$, PCC, H_2CrO_4, O_3, Zn, H_2O, $C_6H_5CH_2NH_2$, ethylene oxide và CO_2, hãy điều chế các chất sau đây:

* Điều chế



Cyclohexane $\xrightarrow[h\nu]{Br_2}$ Bromocyclohexane (Br) $\xrightarrow[2.\ CuI]{1.\ Li}$ $[C_6H_{11}]_2CuLi$

$\xrightarrow{CH_3Br}$ Methylcyclohexane (CH_3) $\xrightarrow[h\nu]{Br_2}$ 1-bromo-1-methylcyclohexane (CH_3, Br) $\xrightarrow[t^o]{H_3CH_2C-C(CH_2CH_3)_2-ONa}$

$CH_3OH \xrightarrow{HBr} CH_3Br$

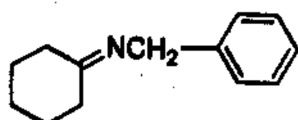
Methylenecyclohexane ($=CH_2$) $\xrightarrow[peroxide]{HBr}$ (Bromomethyl)cyclohexane (Br) $\xrightarrow[ether\ khan]{Mg}$ Cyclohexylmethyl-MgBr

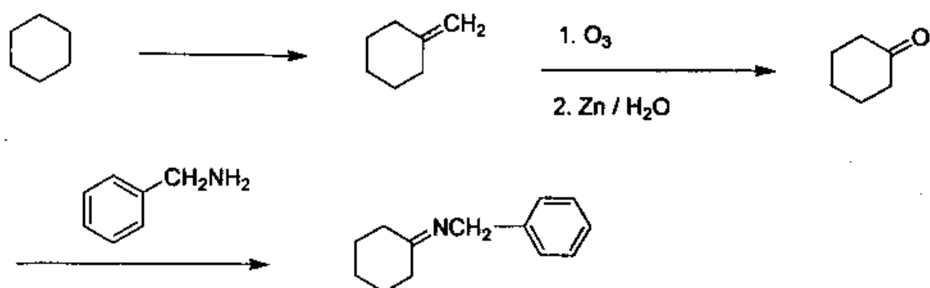
$\xrightarrow[1.\ CH_3CHO]{2.\ H_3O^+}$ 1-cyclohexylpropan-2-ol (CH_3, OH) $\xrightarrow{H_2CrO_4}$ 1-cyclohexylpropan-2-one (CH_3, O)

$CH_3CH_2OH \xrightarrow{PCC,\ CH_2Cl_2} CH_3CHO$

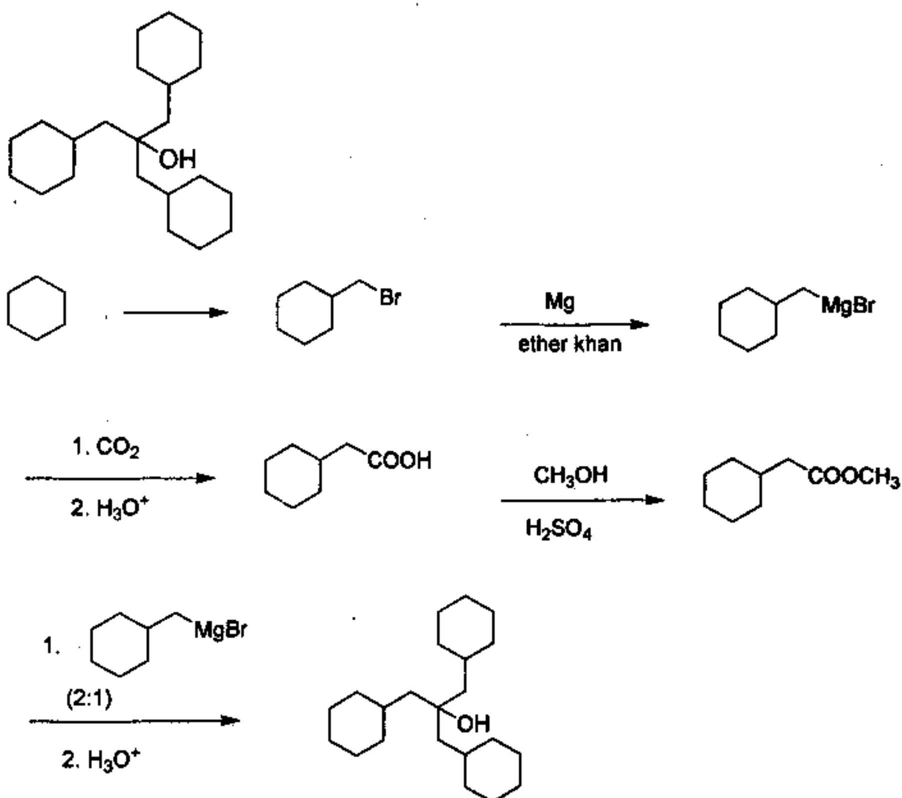
1-cyclohexylpropan-2-one + $C_6H_5CH_2NH_2$ → imine (CH_3, N, CH_2, C_6H_5)

* Điều chế

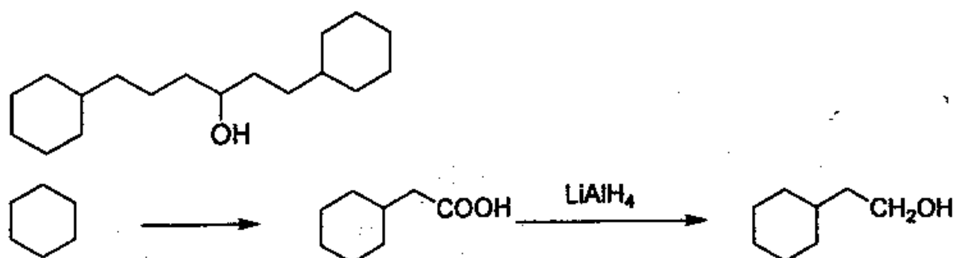


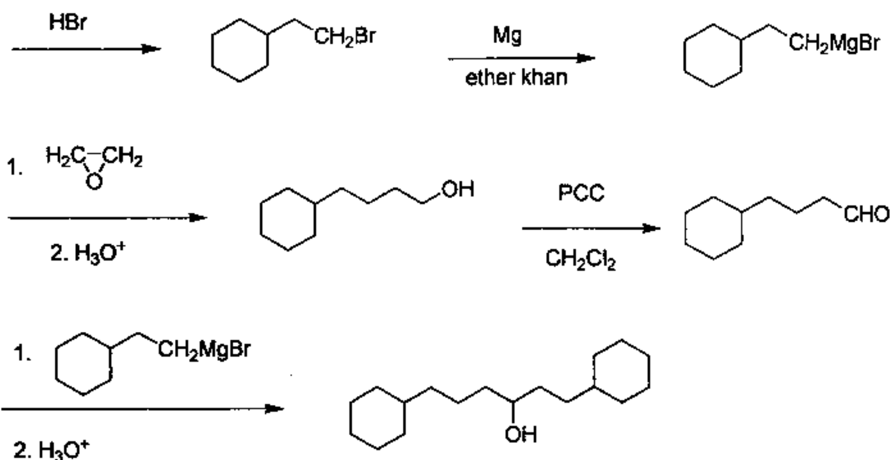


* Điều chế



* Điều chế





7.21. Các tác nhân nào nên được sử dụng để thực hiện các chuyển hóa sau đây:

Benzene $\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl}$ $C_6H_5CH_3$ $\xrightarrow[peroxide]{NBS}$ $C_6H_5CH_2Br$ $\xrightarrow[H_2O]{NaOH}$

$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ $\xrightarrow{LDA}$ $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{-}{C}H_2$

$C_6H_5CH_2OH$ $\xrightarrow[CH_2Cl_2]{PCC}$ C_6H_5CHO $\xrightarrow{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{-}{C}H_2}$ $C_6H_5\overset{O^-}{CH}-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

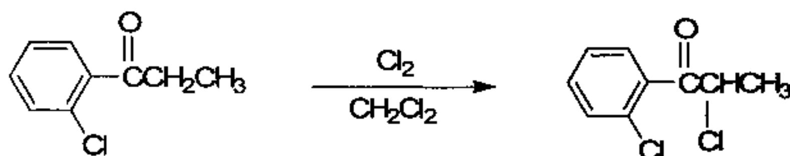
$\xrightarrow{H_3O^+}$ $C_6H_5\overset{OH}{CH}-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ $\xrightarrow{t^o}$ $C_6H_5CH{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ $\xrightarrow[NaOH]{I_2\ (>3:1)}$

$C_6H_5CH{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^-$ $\xrightarrow{H_3O^+}$ $C_6H_5CH{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$ $\xrightarrow{SOCl_2}$

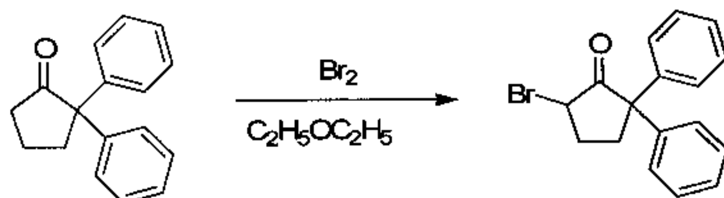
$C_6H_5CH{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$ $\xrightarrow{CH_3CH_2OH}$ $C_6H_5CH{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3$

7.22. Hoàn thành các phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể hình thành trong phản ứng:

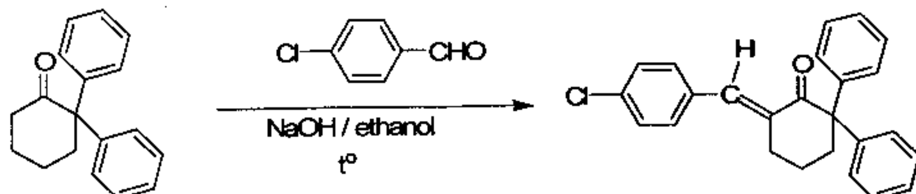
a)



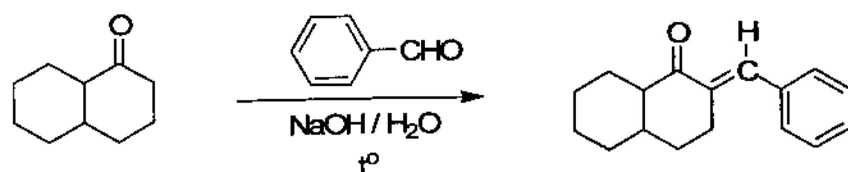
b)



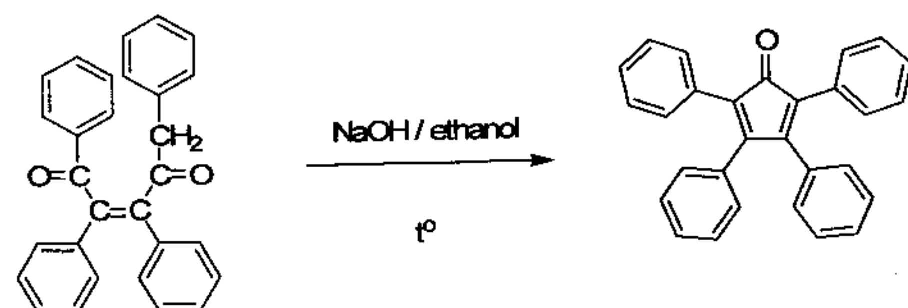
c)



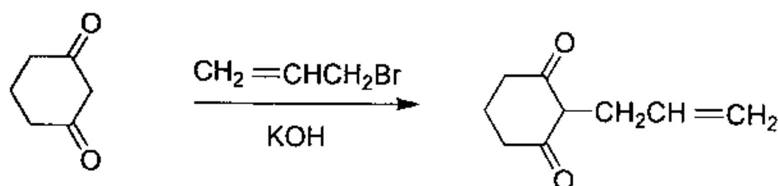
d)



e)

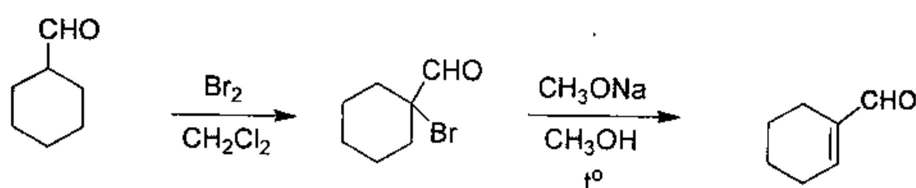


f)

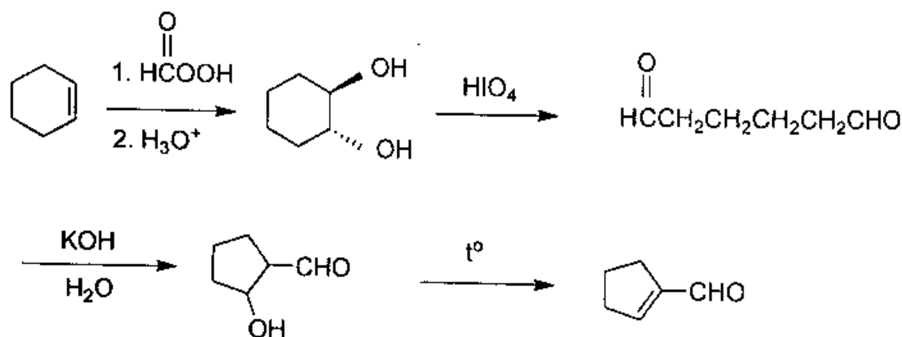


7.23. Xác định các tác nhân thích hợp sử dụng cho các quá trình chuyển hóa sau đây:

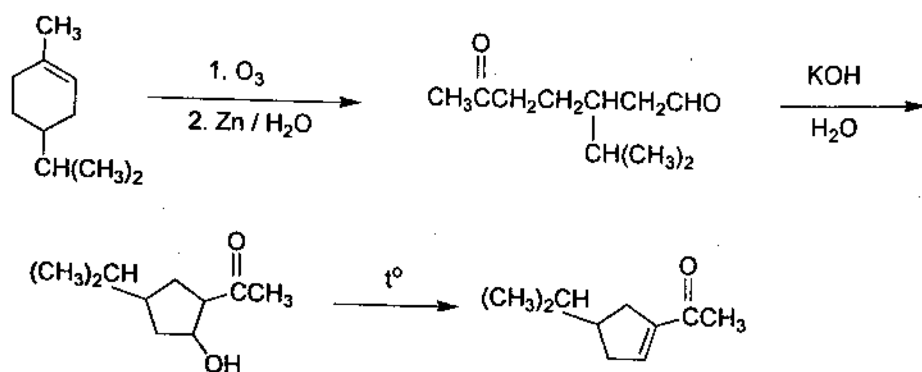
a)



b)



c)



d)

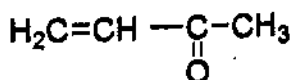
$$(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(=O)CH_3 \xrightarrow[2.\ H_2O_2\ /\ NaOH]{1.\ B_2H_6\ /\ THF} (CH_3)_2CH{-}CH(OH)CH_2CH_2C(=O)CH_3$$

$$\xrightarrow{H_2CrO_4} (CH_3)_2CH{-}C(=O)CH_2CH_2C(=O)CH_3 \xrightarrow[H_2O]{KOH}$$

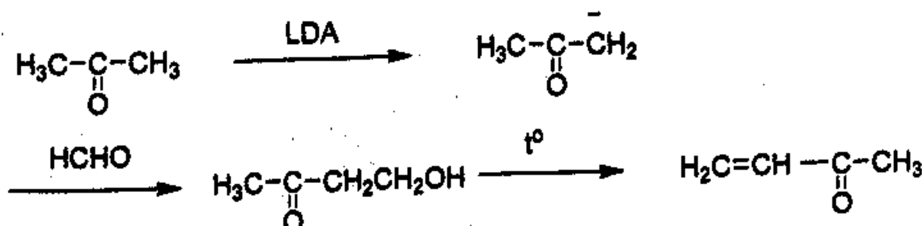
HO, $(CH_3)_2CH$ $\xrightarrow{t^o}$ $(CH_3)_2CH$

7.24. Một sinh viên đang cố gắng tổng hợp các chất sau đây theo phương pháp sử dụng phản ứng ngưng tụ aldol giữa hai hợp chất aldehyde hay ketone khác nhau. Hãy chỉ ra những hợp chất được tổng hợp thành công theo phương pháp này:

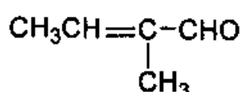
a)



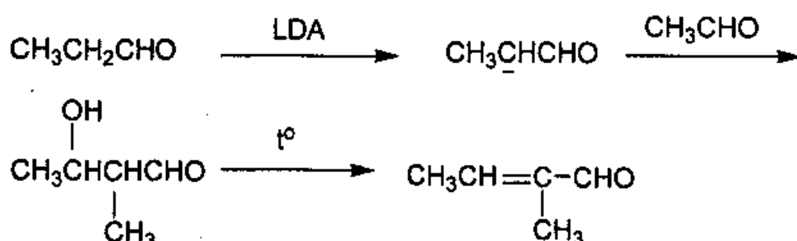
- Hợp chất này có thể được tổng hợp bằng phản ứng ngưng tụ aldol, sử dụng base là LDA:



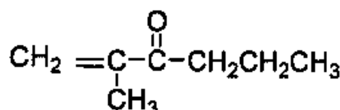
b)



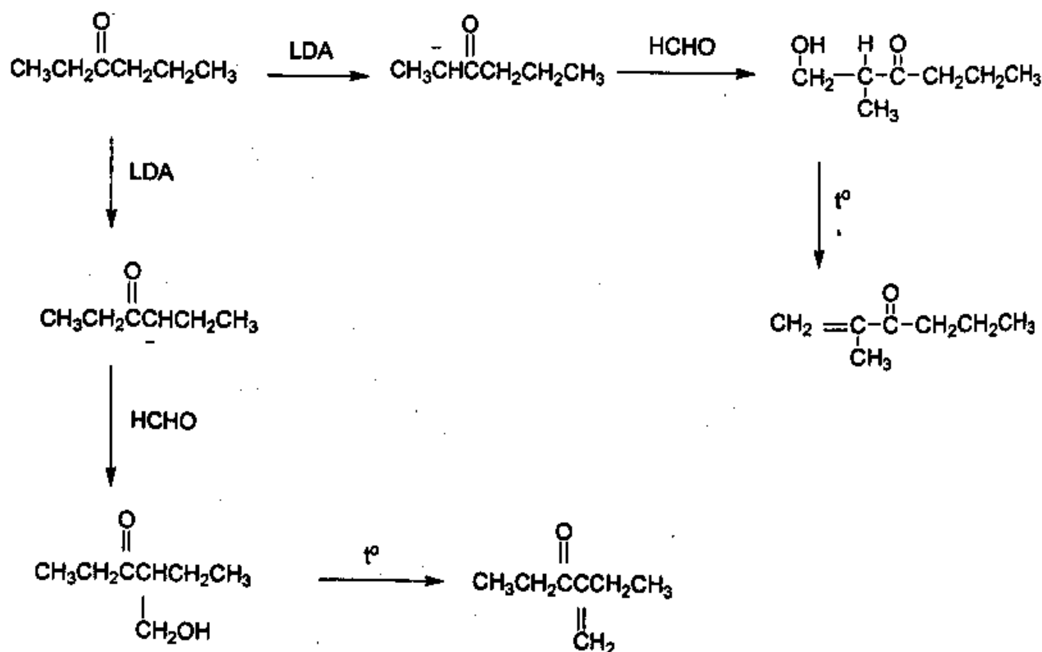
- Hợp chất này có thể được tổng hợp bằng phản ứng ngưng tụ aldol, sử dụng base là LDA:



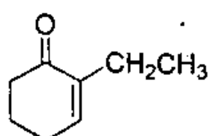
c)



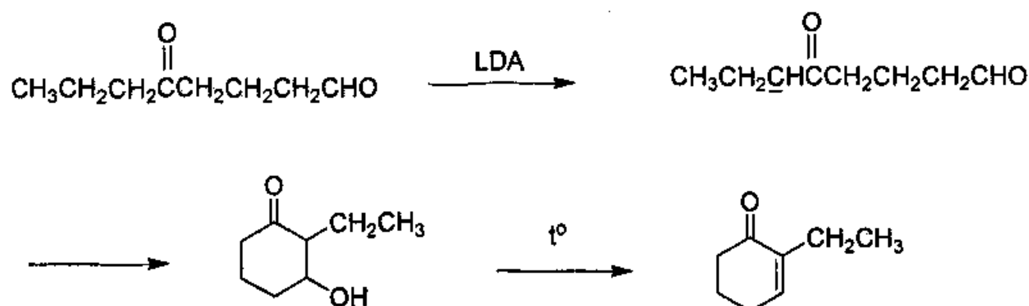
- Điều chế hợp chất này không nên sử dụng phương pháp ngưng tụ aldol, do phản ứng hình thành hai sản phẩm khác nhau:



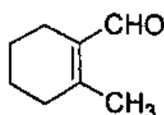
d)



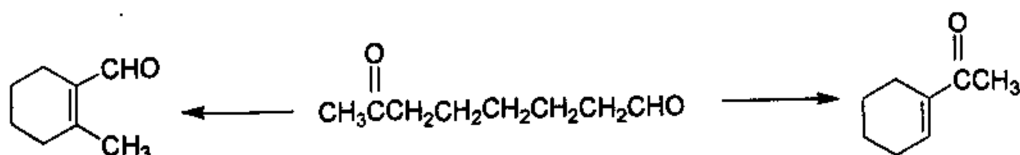
- Hợp chất này không thể điều chế bằng phản ứng ngưng tụ aldol giữa hai hợp chất aldehyde hoặc ketone, mà phải sử dụng phản ứng aldol hóa nội phân tử:



e)



- Hợp chất này không thể điều chế bằng phản ứng ngưng tụ aldol giữa hai hợp chất aldehyde hoặc ketone, mà phải sử dụng phản ứng aldol hóa nội phân tử. Tuy nhiên, phản ứng aldol hóa nội phân tử cũng sẽ hình thành hai hợp chất khác nhau, trong đó hợp chất cần điều chế lại là sản phẩm phụ của phản ứng:

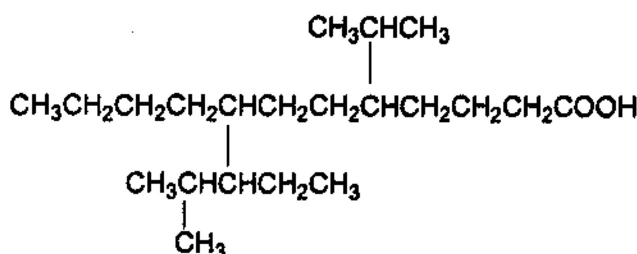


Chương 8

CÁC HỢP CHẤT CARBOXYLIC ACID

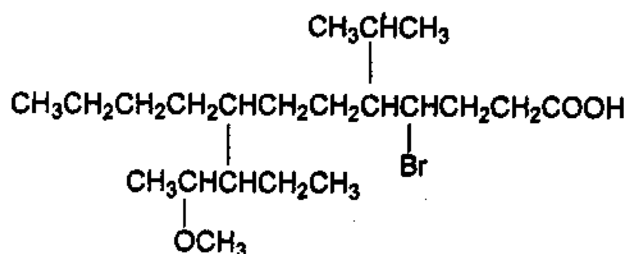
8.1. Gọi tên các hợp chất carboxylic acid sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

a)



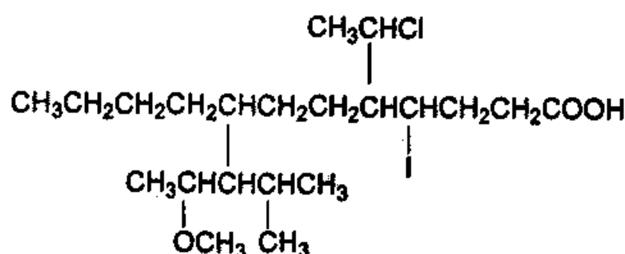
5-isopropyl-8-(2-methylpentan-3-yl)dodecanoic acid

b)



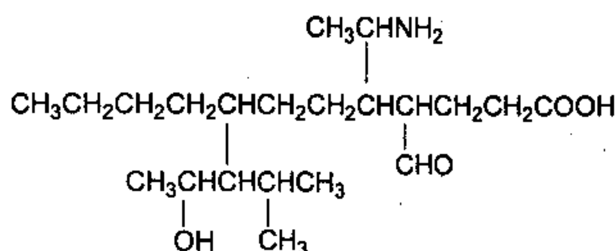
4-bromo-5-isopropyl-8-(2-methoxypentan-3-yl)dodecanoic acid

c)



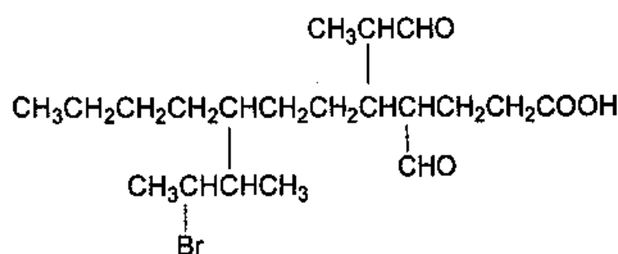
5-(1-chloroethyl)-4-iodo-8-(2-methoxy-4-methylpentan-3-yl)dodecanoic acid

d)



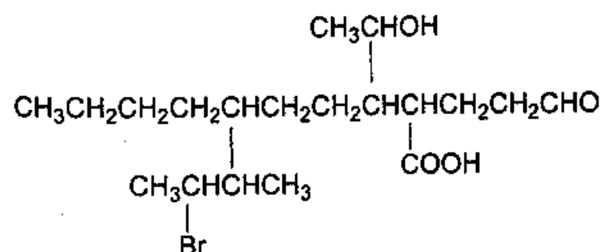
5-(1-aminoethyl)-4-formyl-8-(2-hydroxy-4-methylpentan-3-yl)dodecanoic acid

e)



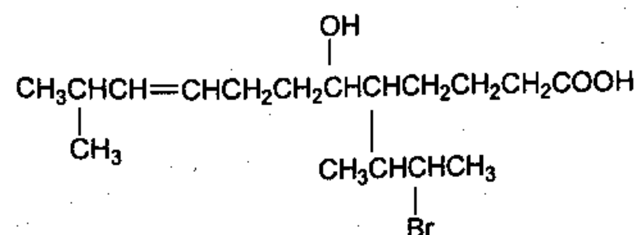
8-(3-bromobutan-2-yl)-4-formyl-5-(1-oxopropan-2-yl)dodecanoic acid

f)



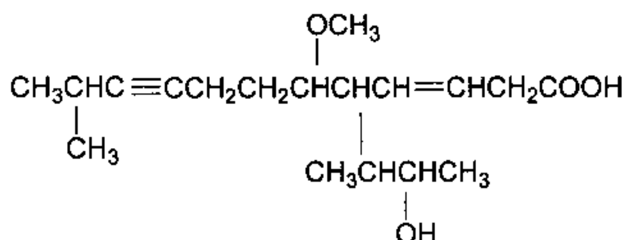
6-(3-bromobutan-2-yl)-3-(1-hydroxyethyl)-2-(3-oxopropyl)decanoic acid

g)



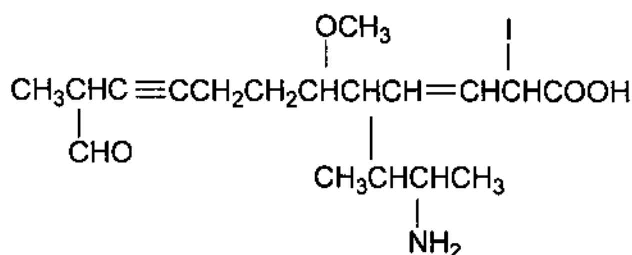
5-(3-bromobutan-2-yl)-6-hydroxy-11-methyl-9-dodecenoic acid

h)



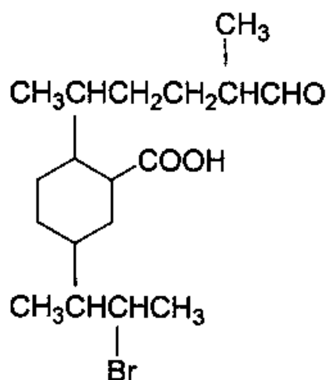
5-(3-hydroxybutan-2-yl)-6-methoxy-11-methyldodec-3-en-9-ynoic acid

i)



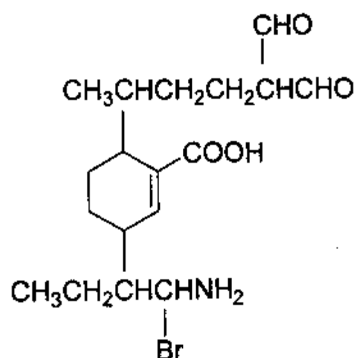
5-(3-aminobutan-2-yl)-2-iodo-6-methoxy-11-methyl-12-oxododec-3-en-9-ynoic acid

j)



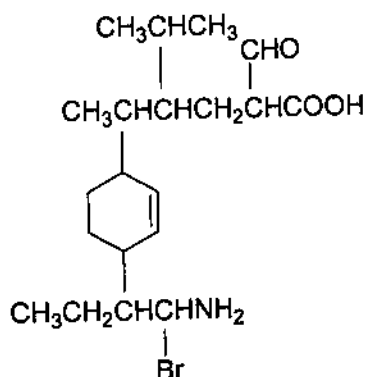
5-(3-bromobutan-2-yl)-2-(5-methyl-6-oxohexan-2-yl)cyclohexanecarboxylic acid

k)



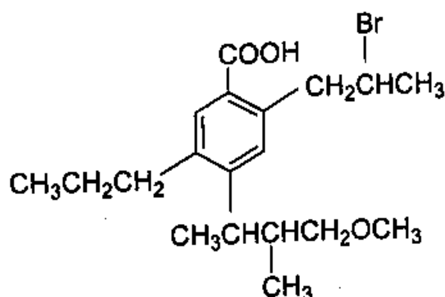
(1-amino-1-bromobutan-2-yl)-6-(5-formyl-6-oxohexan-2-yl)cyclohex-1-enecarboxylic acid

l)



5-(4-(1-amino-1-bromobutan-2-yl)cyclohex-2-enyl)-2-formyl-4-isopropylhexanoic acid

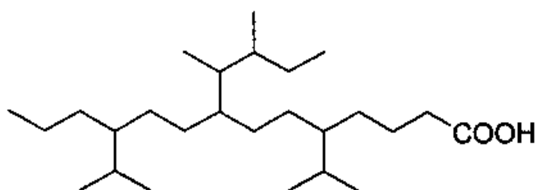
m)



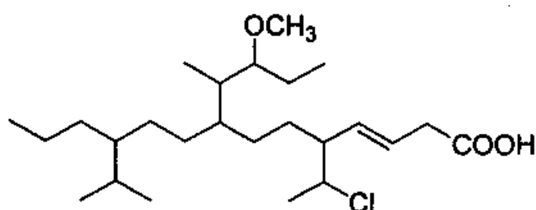
4-(3-bromo-4-methoxybutan-2-yl)-2-(2-bromopropyl)-5-propylbenzoic acid

8.2. Xác định công thức cấu tạo của các hợp chất carboxylic acid có tên sau đây, để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần viết đầy đủ:

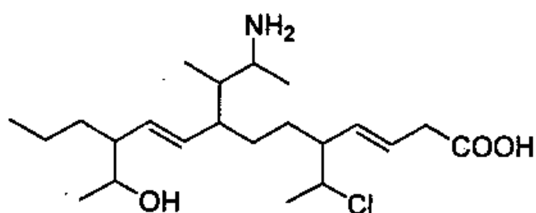
a) 5,11-diisopropyl-8-(3-methylpentan-2-yl)tetradecanoic acid



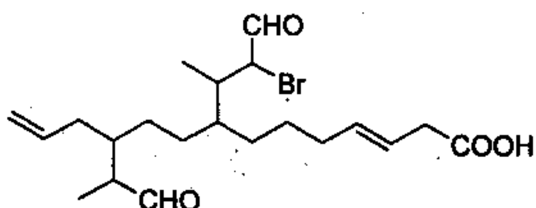
b) (*E*)-5-(1-chloroethyl)-11-isopropyl-8-(3-methoxypentan-2-yl)-3-tetradecenoic acid



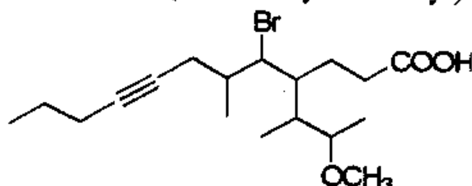
c) (*3E,9E*)-8-(3-aminobutan-2-yl)-5-(1-chloroethyl)-11-(1-hydroxyethyl)-3,9-tetradecadienoic acid



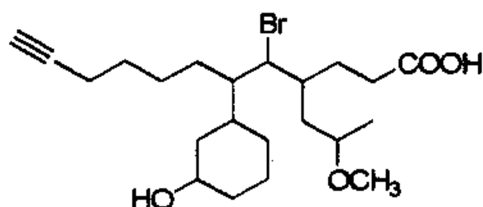
d) (*E*)-8-(3-bromo-4-oxobutan-2-yl)-11-(1-oxopropan-2-yl)-3,13-tetradecadienoic acid



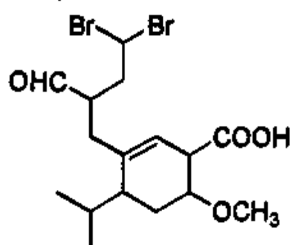
e) 5-bromo-4-(3-methoxybutan-2-yl)-6-methyl-8-dodecynoic acid



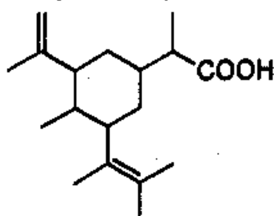
f) 5-bromo-6-(3-hydroxycyclohexyl)-4-(2-methoxypropyl)-11-dodecynoic acid



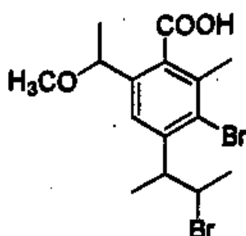
g) 3-(4,4-dibromo-2-formylbutyl)-4-isopropyl-6-methoxy-2-cyclohexenecarboxylic acid



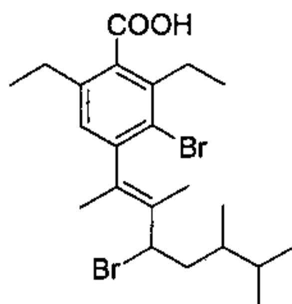
h) 2-(4-methyl-3-(3-methylbut-2-en-2-yl)-5-(prop-1-en-2-yl) cyclohexyl)propanoic acid



i) 3-bromo-4-(3-bromobutan-2-yl)-6-(1-methoxyethyl)-2-methylbenzoic acid

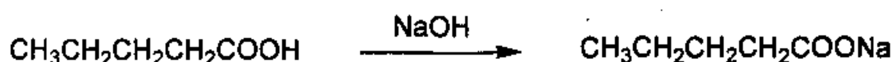


k) (*E*)-3-bromo-4-(4-bromo-3,6,7-trimethyloct-2-en-2-yl)-2,6-diethylbenzoic acid

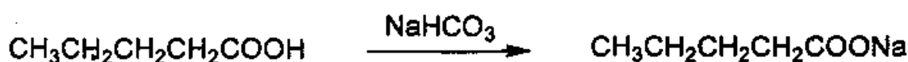


8.3. Viết phương trình phản ứng của pentanoic acid với các tác nhân sau đây:

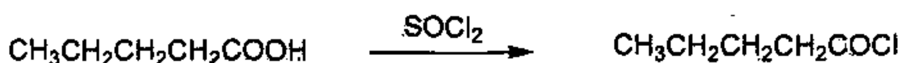
a) sodium hydroxide



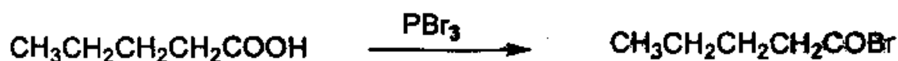
b) sodium bicarbonate



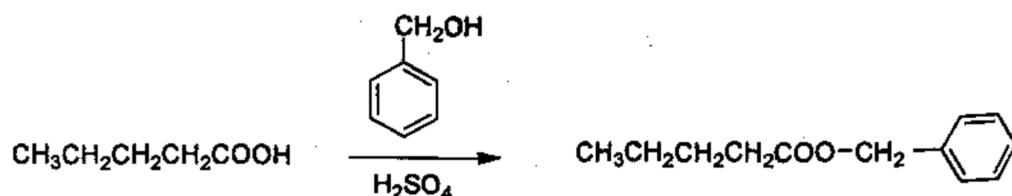
c) thionyl chloride



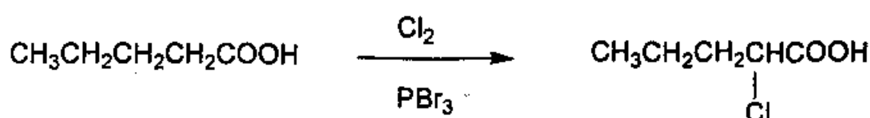
d) phosphorous tribromide



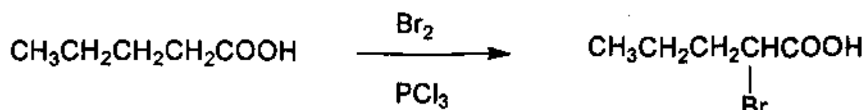
e) benzyl alcohol, có mặt xúc tác sulfuric acid



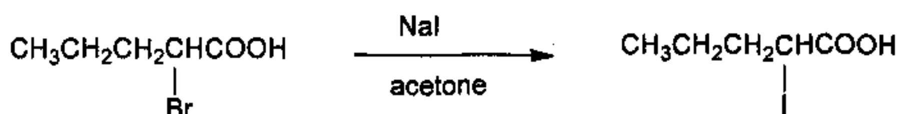
f) chlorine, có mặt xúc tác phosphorous tribromide



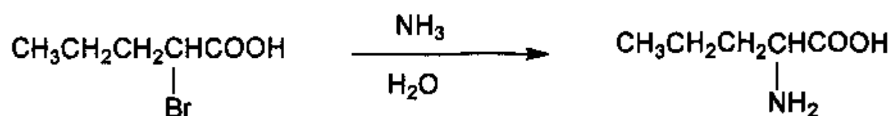
g) bromine, có mặt xúc tác phosphorous trichloride



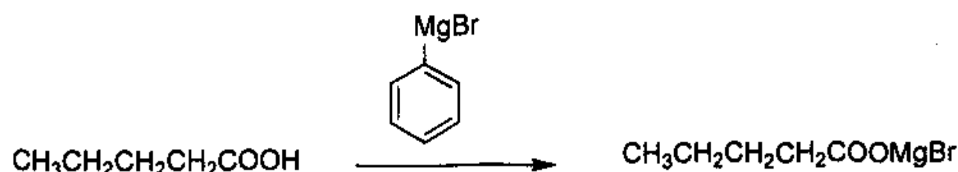
h) sản phẩm của câu c) xử lý với sodium iodide trong acetone



i) sản phẩm của câu g) xử lý với dung dịch ammonia trong nước



k) phenylmagnesium bromide



8.4. Trình bày các phương trình phản ứng chuyển hóa butanoic acid thành các chất sau đây:

a) 1-butanol



b) butanal





c) 1-chlorobutane

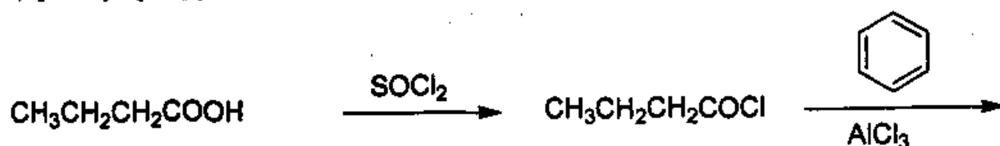


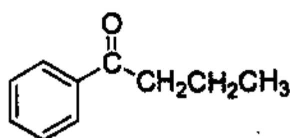


d) butanoyl chloride

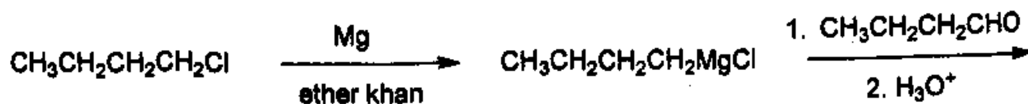


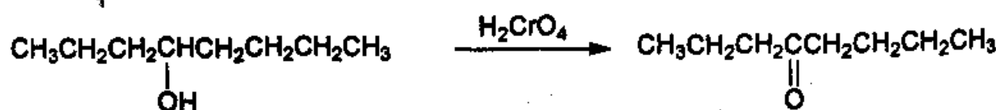
e) phenyl propyl ketone



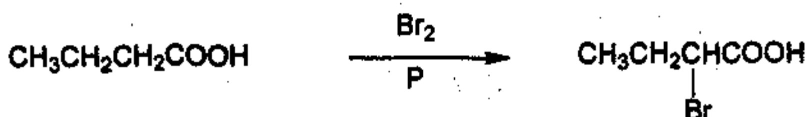


f) 4-octanone

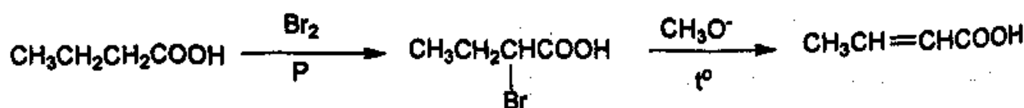




g) 2-bromobutanoic acid

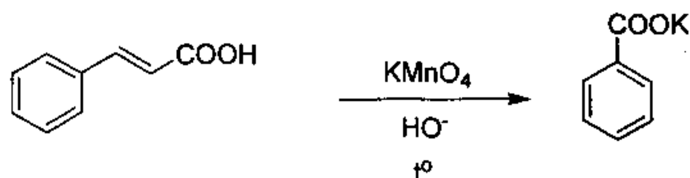


h) 2-butenoic acid

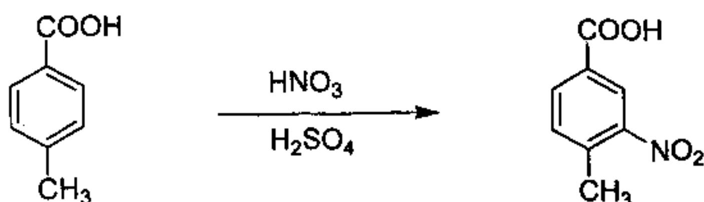


8.5. Hoàn thành các phản ứng sau đây:

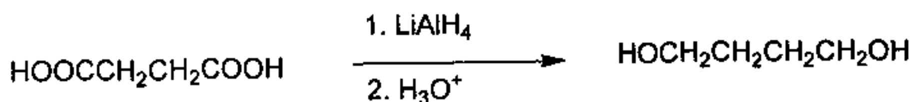
a) cinnamic acid + $KMnO_4$ / OH^- / t°



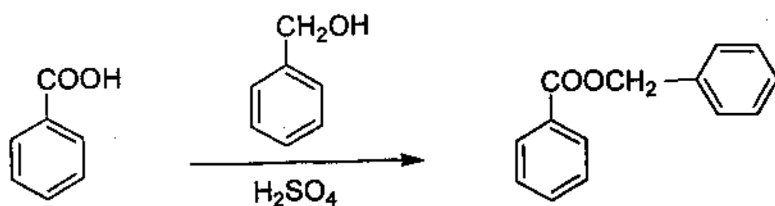
b) 4-methylbenzoic acid + HNO_3 + H_2SO_4



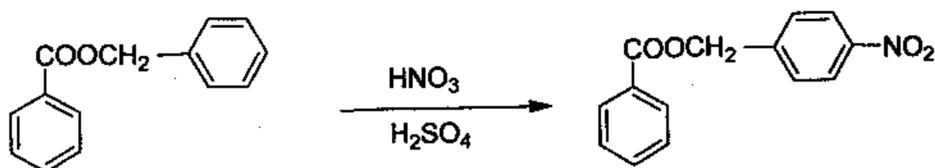
c) succinic acid + $LiAlH_4$, sau đó xử lý với H_3O^+



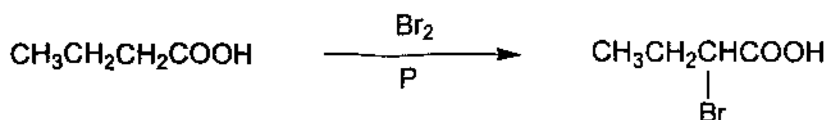
d) benzoic acid + benzyl alcohol, có mặt xúc tác H_2SO_4



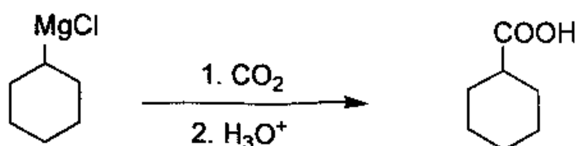
e) sản phẩm câu d) + HNO_3 + H_2SO_4



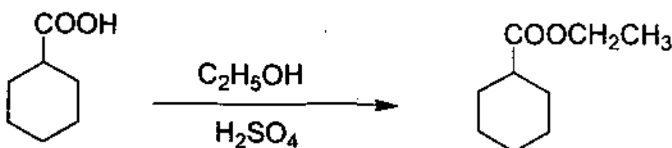
f) *n*-butyric acid + Br_2, có mặt xúc tác P



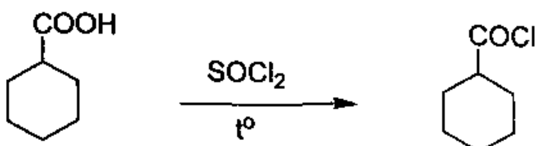
g) cyclohexylmagnesium chloride + CO_2, sau đó xử lý với H_3O^+



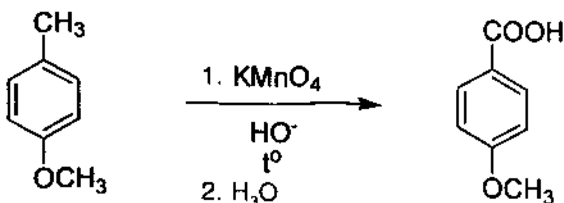
h) sản phẩm câu g) + C_2H_5OH, có mặt xúc tác H_2SO_4



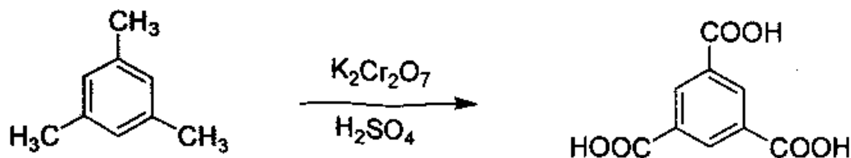
i) sản phẩm câu g) + $SOCl_2$, ở nhiệt độ cao



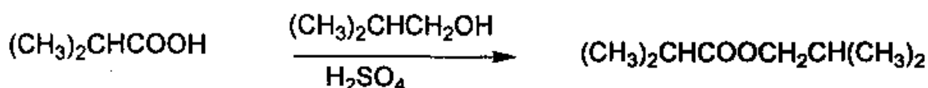
j) 1-methoxy-4-methylbenzene + $KMnO_4$ / OH^- / t^o



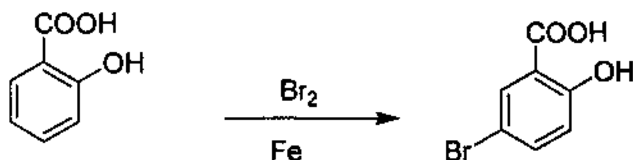
k) mesitylene + $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 / t^o



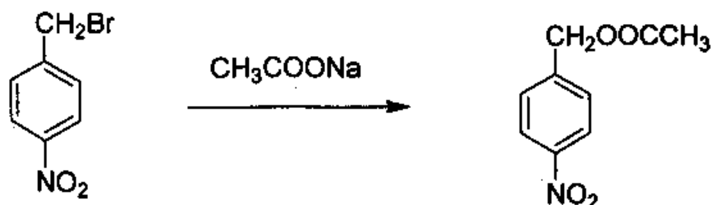
l) isobutyric acid + isobutyl alcohol, có mặt xúc tác H_2SO_4



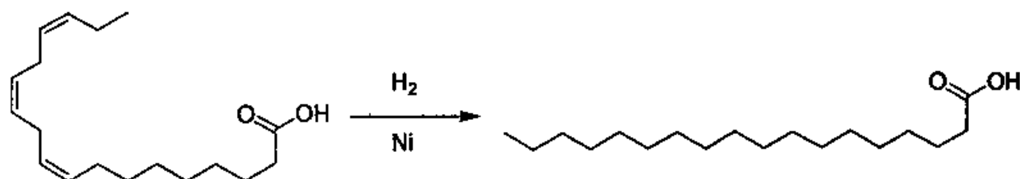
m) salicylic acid + Br_2, xúc tác bột Fe



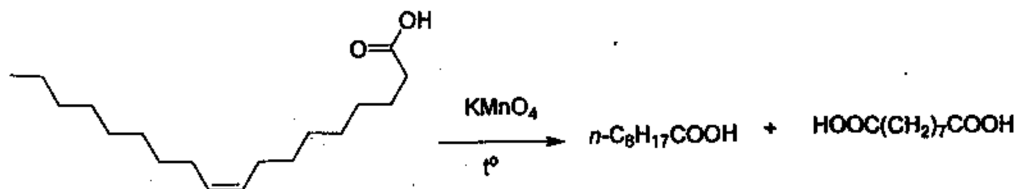
n) *p*-nitrobenzyl bromide + sodium acetate



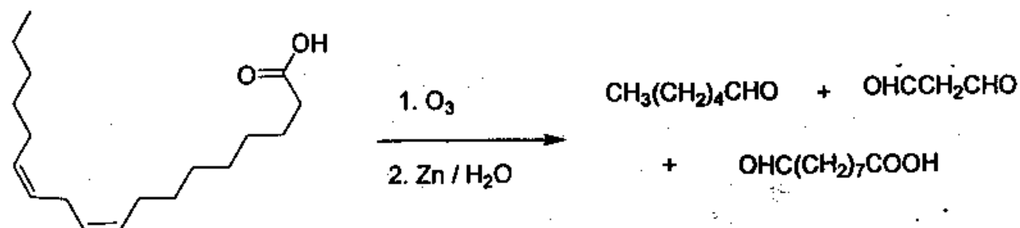
o) linolenic acid + H_2 dư, có mặt xúc tác Ni



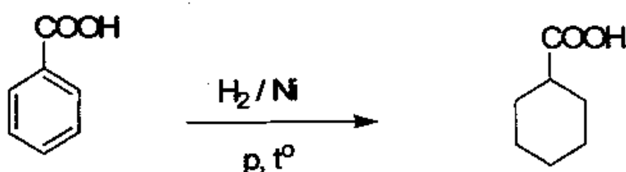
p) oleic acid + $KMnO_4$ / t°



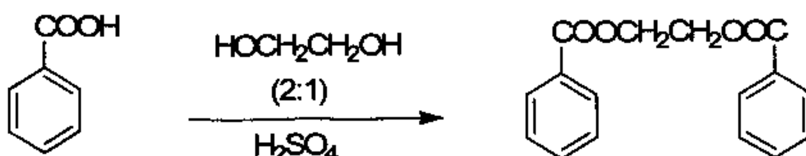
q) linoleic acid + ozone, sau đó xử lý với Zn trong nước



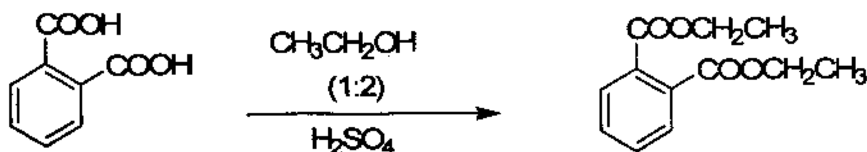
r) benzoic acid + H_2, có mặt xúc tác Ni ở nhiệt độ cao và áp suất cao



s) benzoic acid + 1,2-ethanediol (2 : 1), có mặt xúc tác H_2SO_4

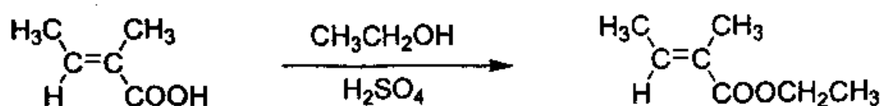


t) phthalic acid + ethanol (1:2), có mặt xúc tác H_2SO_4

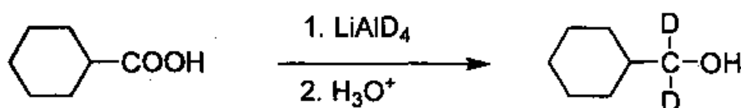


8.6. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây:

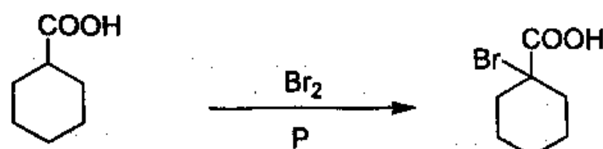
a)



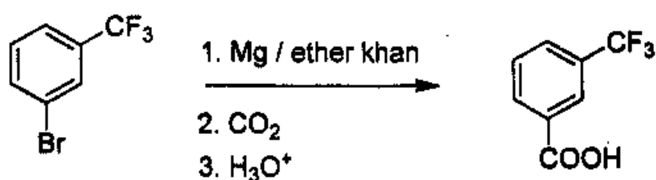
b)



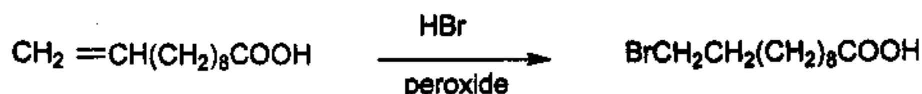
c)



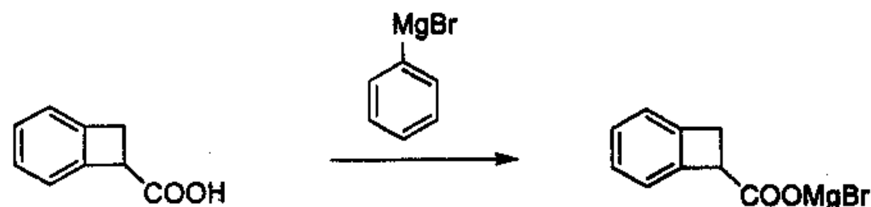
d)



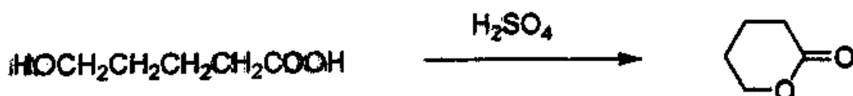
e)



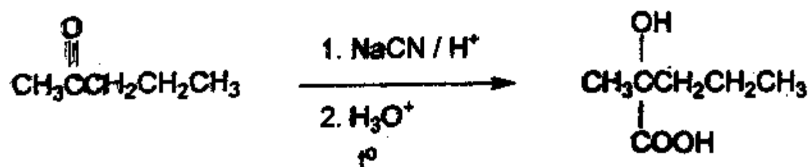
f)



g)



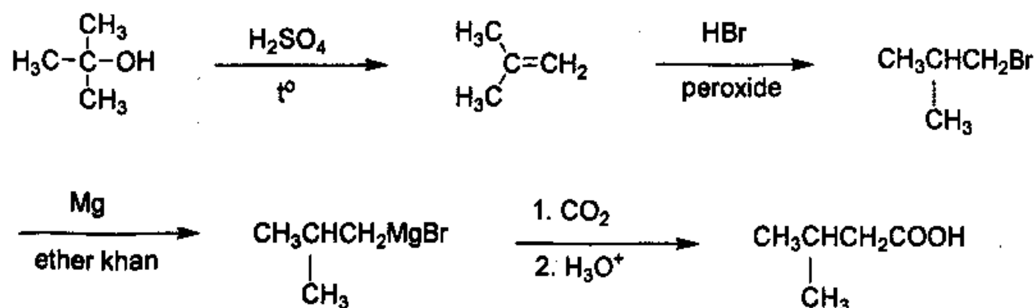
h)



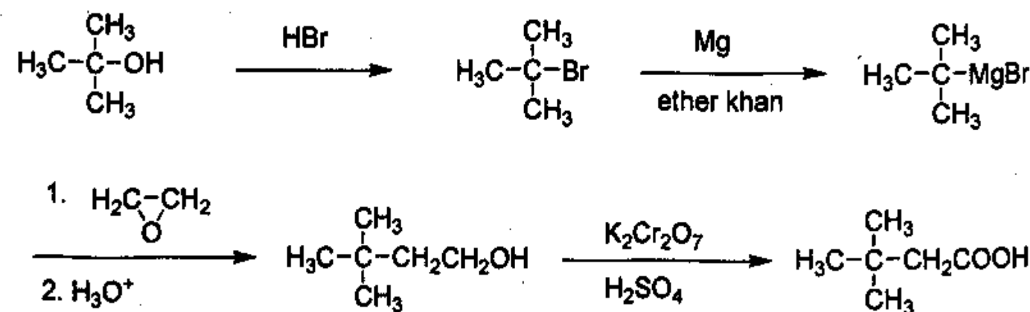
8.7. Trình bày các phương trình phản ứng thực hiện các quá trình tổng hợp sau đây:

a) 2-methylpropanoic acid từ *tert*-butyl alcohol

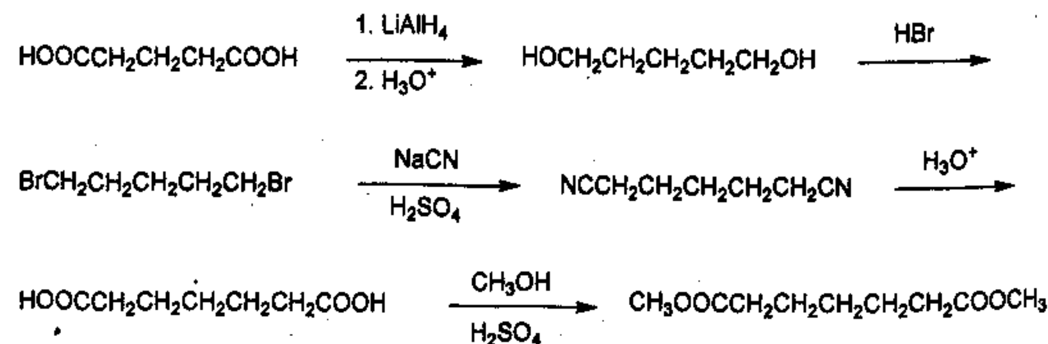
b) 3-methylbutanoic acid từ *tert*-butyl alcohol



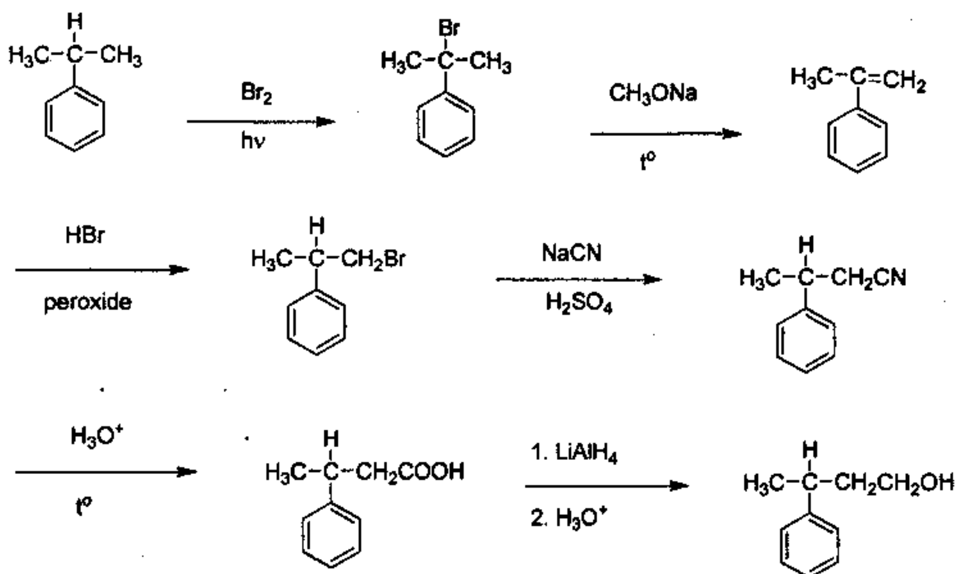
c) 3,3-dimethylbutanoic acid từ *tert*-butyl alcohol



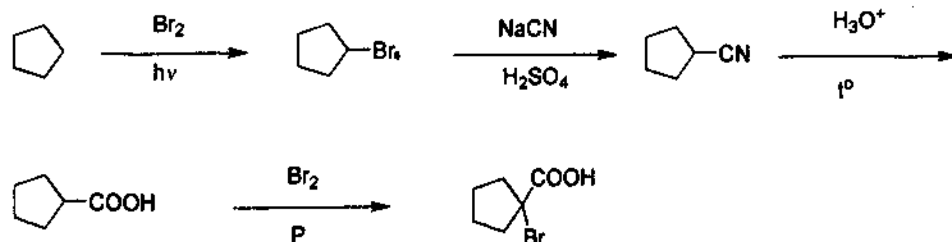
d) dimethyl heptanedioate từ glutaric acid



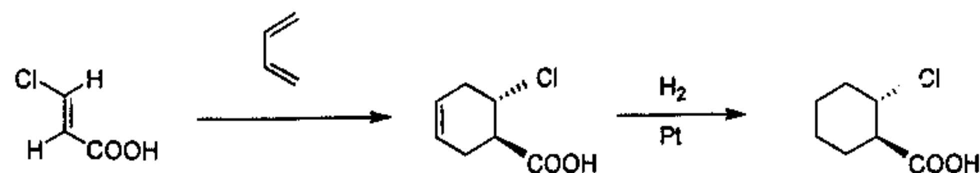
e) 3-phenyl-1-butanol từ cumene



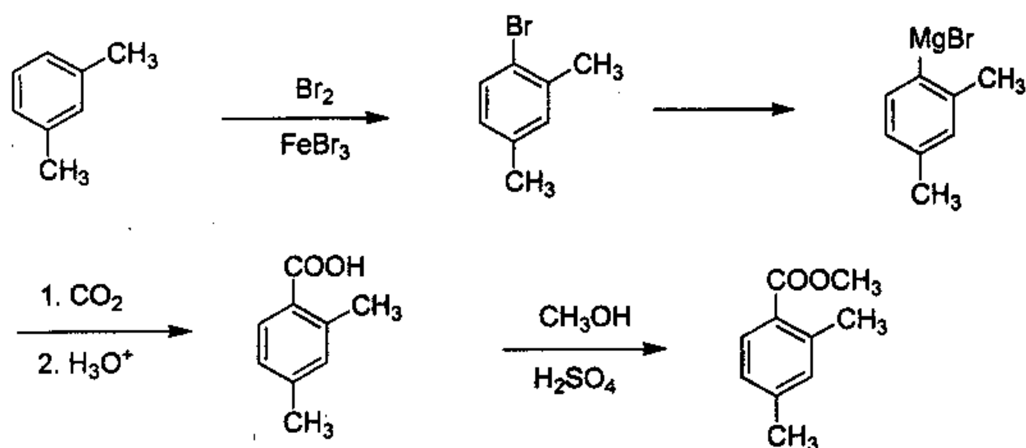
f) 1-bromocyclopentanecarboxylic acid từ cyclopentane



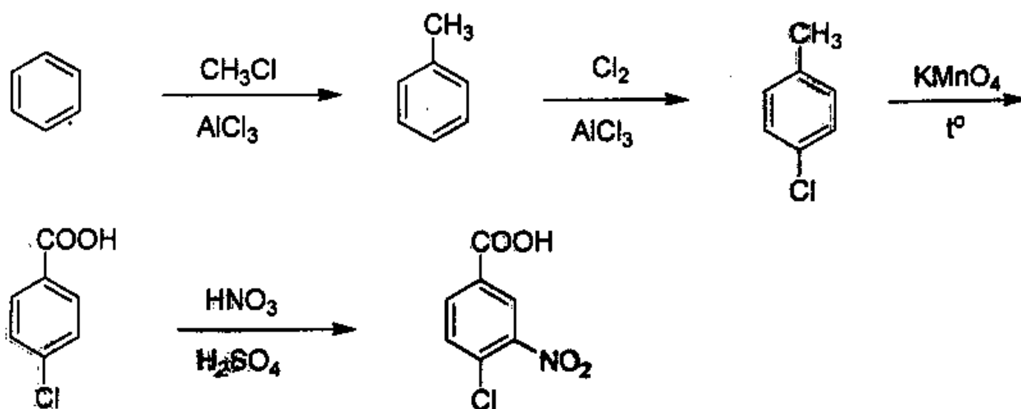
g) *trans*-2-chlorocyclohexanecarboxylic acid từ (*E*)-3-chloropropenoic acid



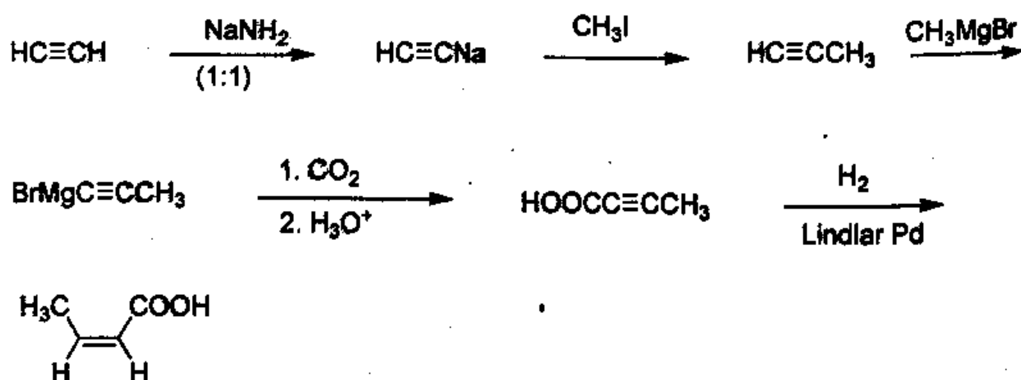
h) methyl 2,4-dimethylbenzoate từ *m*-xylene



i) 4-chloro-3-nitrobenzoic acid từ benzene

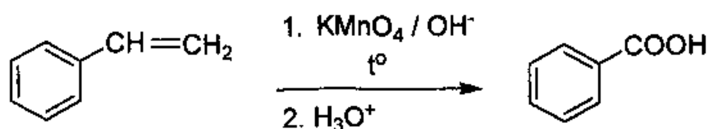


j) (*Z*)-2-butenoic acid từ acetylene

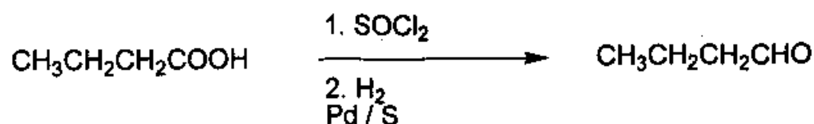


8.8. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây:

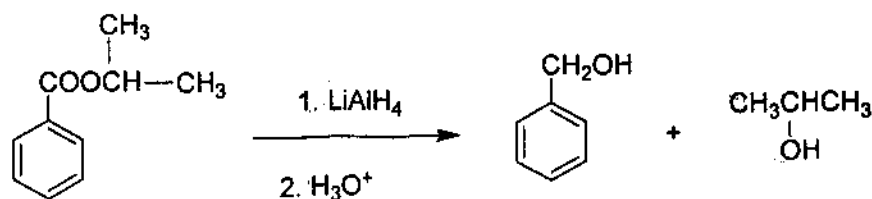
a)



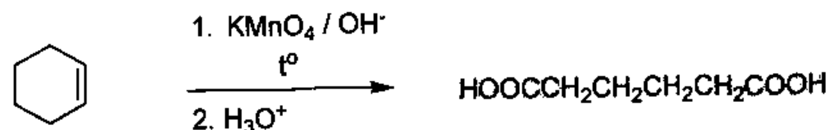
b)



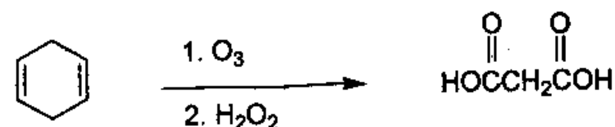
c)



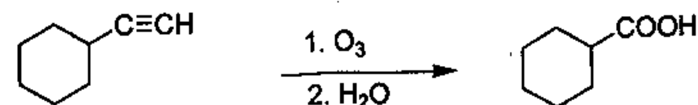
d)



e)

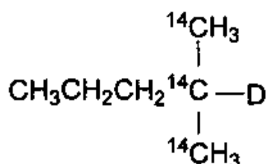


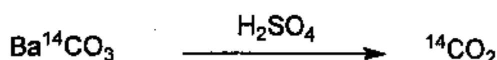
f)

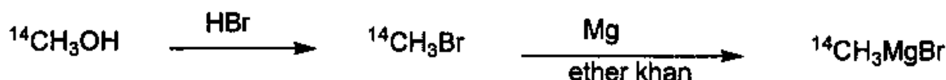


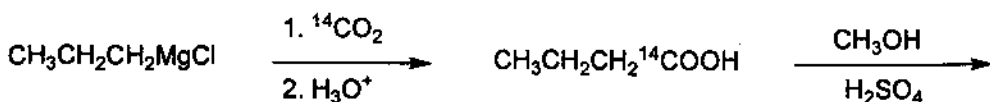
8.9. Sử dụng $Ba^{14}CO_3$ hoặc $^{14}CH_3OH$ làm nguồn cung cấp ^{14}C, và D_2O làm nguồn cung cấp D, hãy viết các phương trình phản ứng tổng hợp các chất sau đây, sử dụng thêm các hóa chất tự chọn khác:

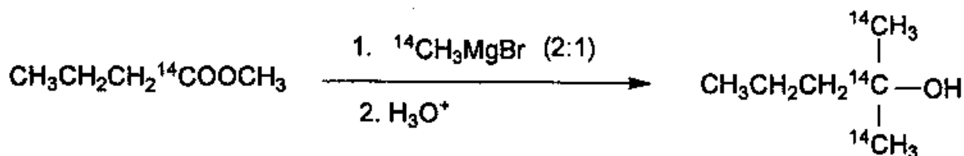
a)

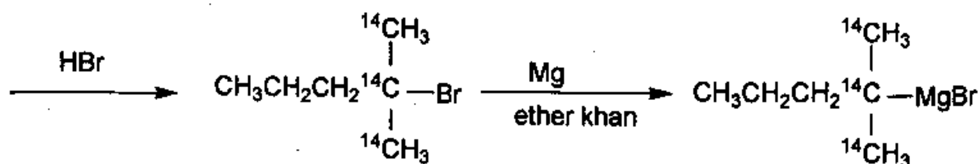


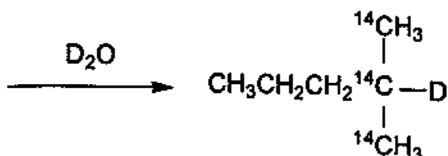




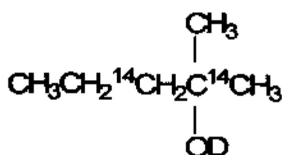








b)



$$CH_3CH_2MgCl \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ ^{14}CO_2} CH_3CH_2{}^{14}COOH \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4} CH_3CH_2{}^{14}CH_2OH$$

$$\xrightarrow{HBr} CH_3CH_2{}^{14}CH_2Br \xrightarrow[\text{ether khan}]{Mg} CH_3CH_2{}^{14}CH_2MgBr \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CO_2}$$

$$CH_3CH_2{}^{14}CH_2COOH \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4} CH_3CH_2{}^{14}CH_2CH_2OH \xrightarrow[CH_2Cl_2]{PCC}$$

$$CH_3CH_2{}^{14}CH_2CHO \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ ^{14}CH_3MgBr} CH_3CH_2{}^{14}CH_2CH(OH){}^{14}CH_3 \xrightarrow{H_2CrO_4}$$

$$CH_3CH_2{}^{14}CH_2{}^{14}C(=O)CH_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CH_3MgBr} CH_3CH_2{}^{14}CH_2{}^{14}C(CH_3)(OH)CH_3 \xrightarrow{NaH}$$

$$CH_3CH_2{}^{14}CH_2{}^{14}C(CH_3)(ONa)CH_3 \xrightarrow{D_2O} CH_3CH_2{}^{14}CH_2{}^{14}C(CH_3)(OD)CH_3$$

c)

$$CH_3{}^{14}CH_2CH_2C({}^{14}CH_3)(OH)CH_2{}^{14}CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2{}^{14}CH_2COOH \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4} CH_3CH_2{}^{14}CH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr}$$

$$CH_3CH_2{}^{14}CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{ether khan}]{Mg} CH_3CH_2{}^{14}CH_2CH_2MgBr$$

$CH_3MgBr \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ ^{14}CO2} CH_3{}^{14}COOH \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4} CH_3{}^{14}CH_2OH$

$\xrightarrow{HBr} CH_3{}^{14}CH_2Br \xrightarrow[\text{ether khan}]{Mg} CH_3{}^{14}CH_2MgBr \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ H_2C\overset{O}{-}CH_2}$

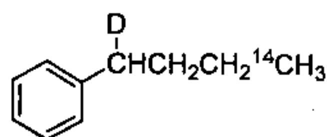
$CH_3{}^{14}CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} CH_3{}^{14}CH_2CH_2COOH \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4}$

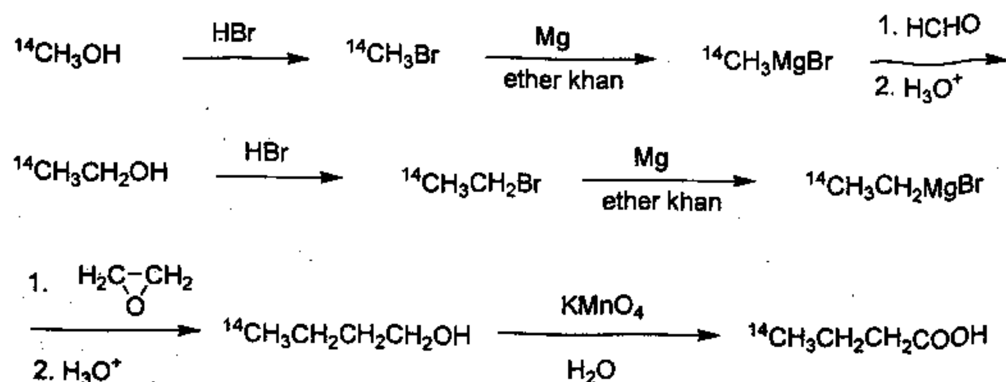
$CH_3{}^{14}CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[CH_2Cl_2]{PCC} CH_3{}^{14}CH_2CH_2CHO \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CH_3CH_2{}^{14}CH_2CH_2MgBr}$

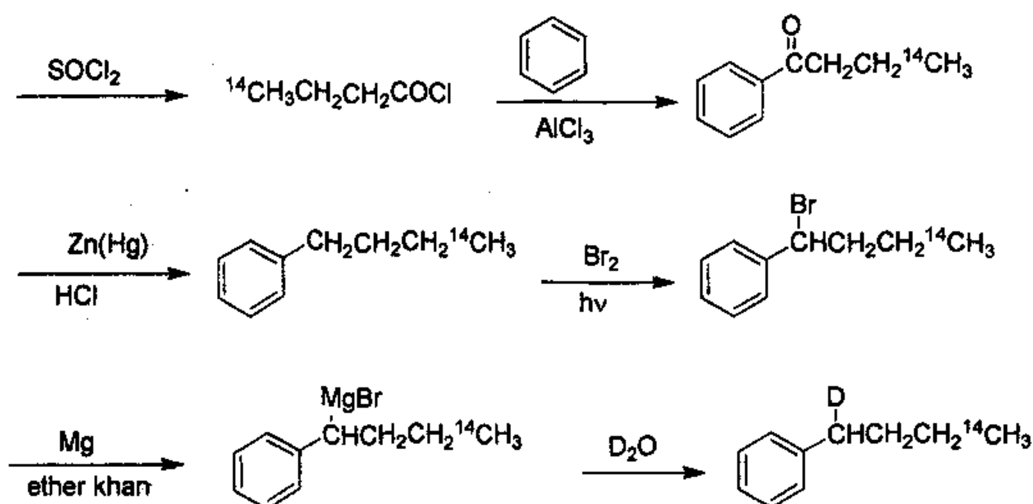
$CH_3{}^{14}CH_2CH_2CH(OH)CH_2{}^{14}CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{H_2CrO_4} CH_3{}^{14}CH_2CH_2C(=O)CH_2{}^{14}CH_2CH_2CH_3$

$\xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ ^{14}CH_3MgBr} CH_3{}^{14}CH_2CH_2C(OH)(^{14}CH_3)CH_2{}^{14}CH_2CH_2CH_3$

d)

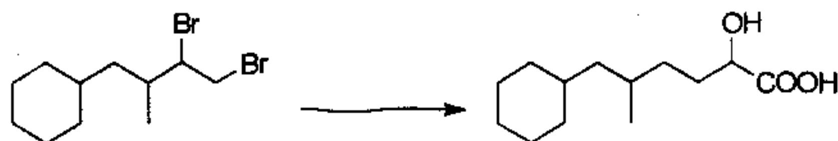


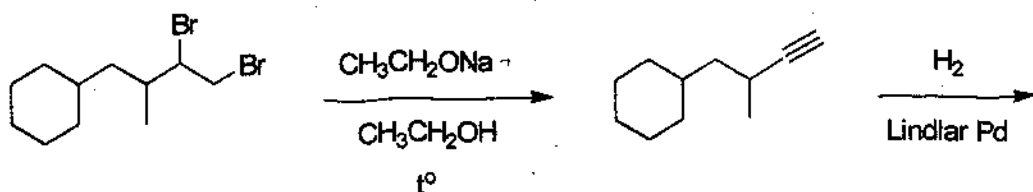


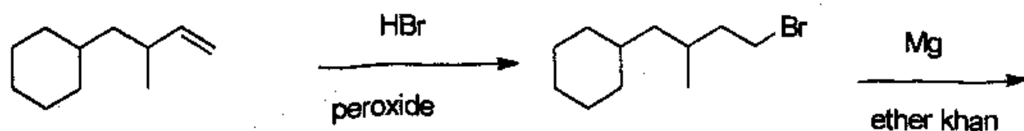


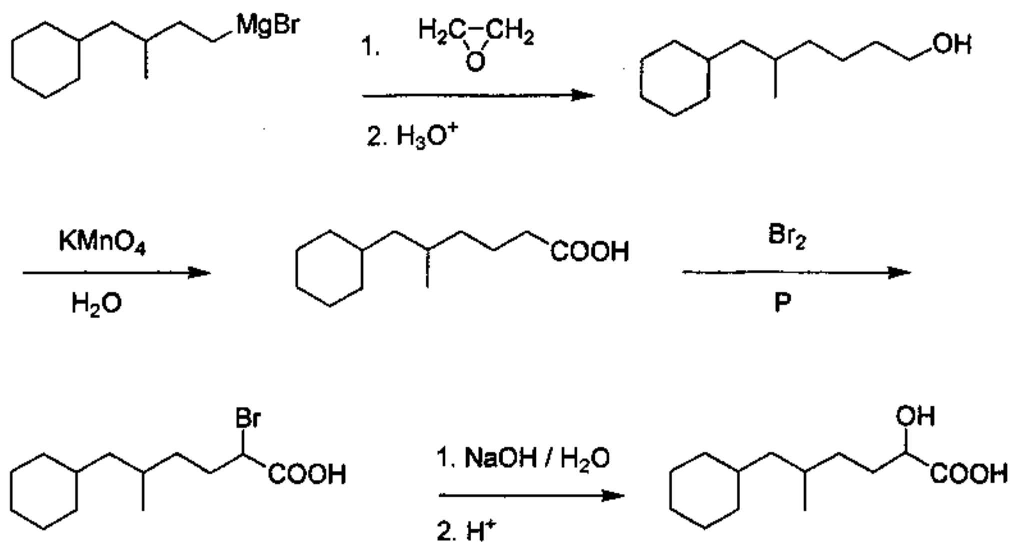
8.10. Viết các phương trình phản ứng hoàn thành các quy trình tổng hợp sau đây từ nguyên liệu đã cho, sử dụng thêm các tác chất hữu cơ chứa không quá bốn nguyên tử carbon và tác chất vô cơ tự chọn khác:

a)









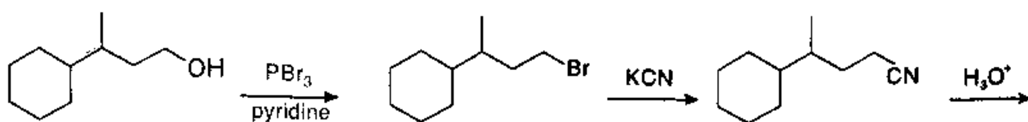
b)

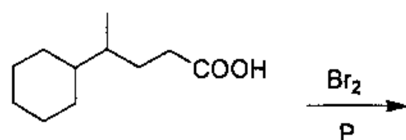
→ COOH

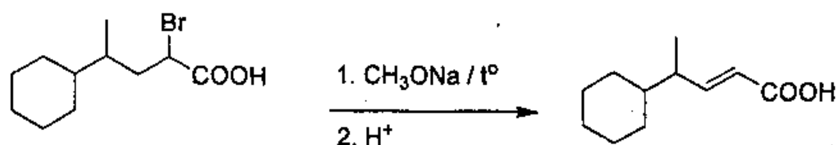
Br_2 / hν → Br; Mg / ether khan → MgBr

1. H_3C CHCH CH_3 (O); 2. H_3O^+ → OH; $SOCl_2$ →

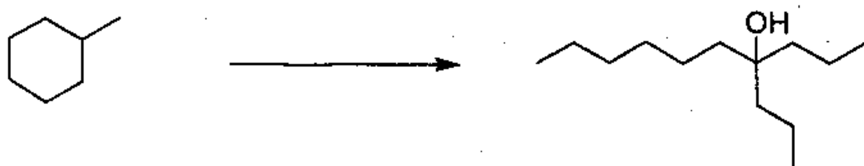
Cl; $H_3C-C(CH_3)_2-ONa$, t° → ; 1. B_2H_6 / THF; 2. H_2O_2 / NaOH →

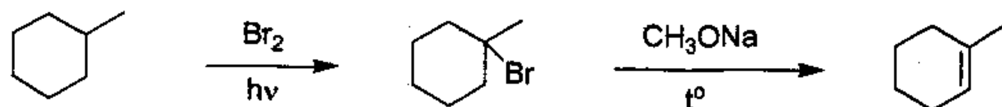

OH
PBr3
pyridine
Br
KCN
CN
H3O+

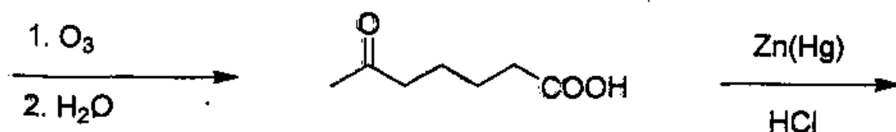

COOH
Br2
P

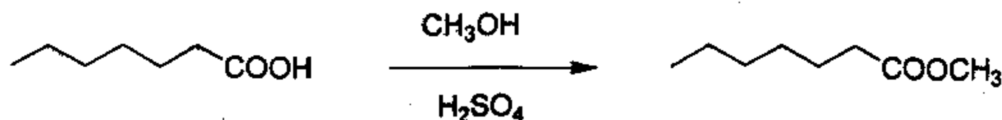

Br
COOH
1. CH3ONa / t°
2. H+
COOH

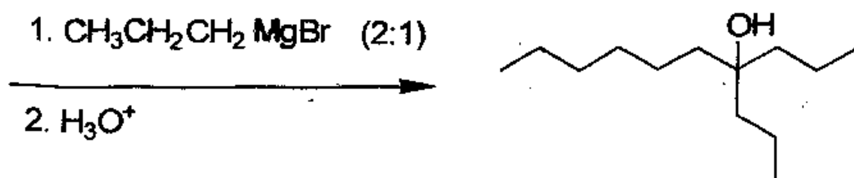
c)


OH

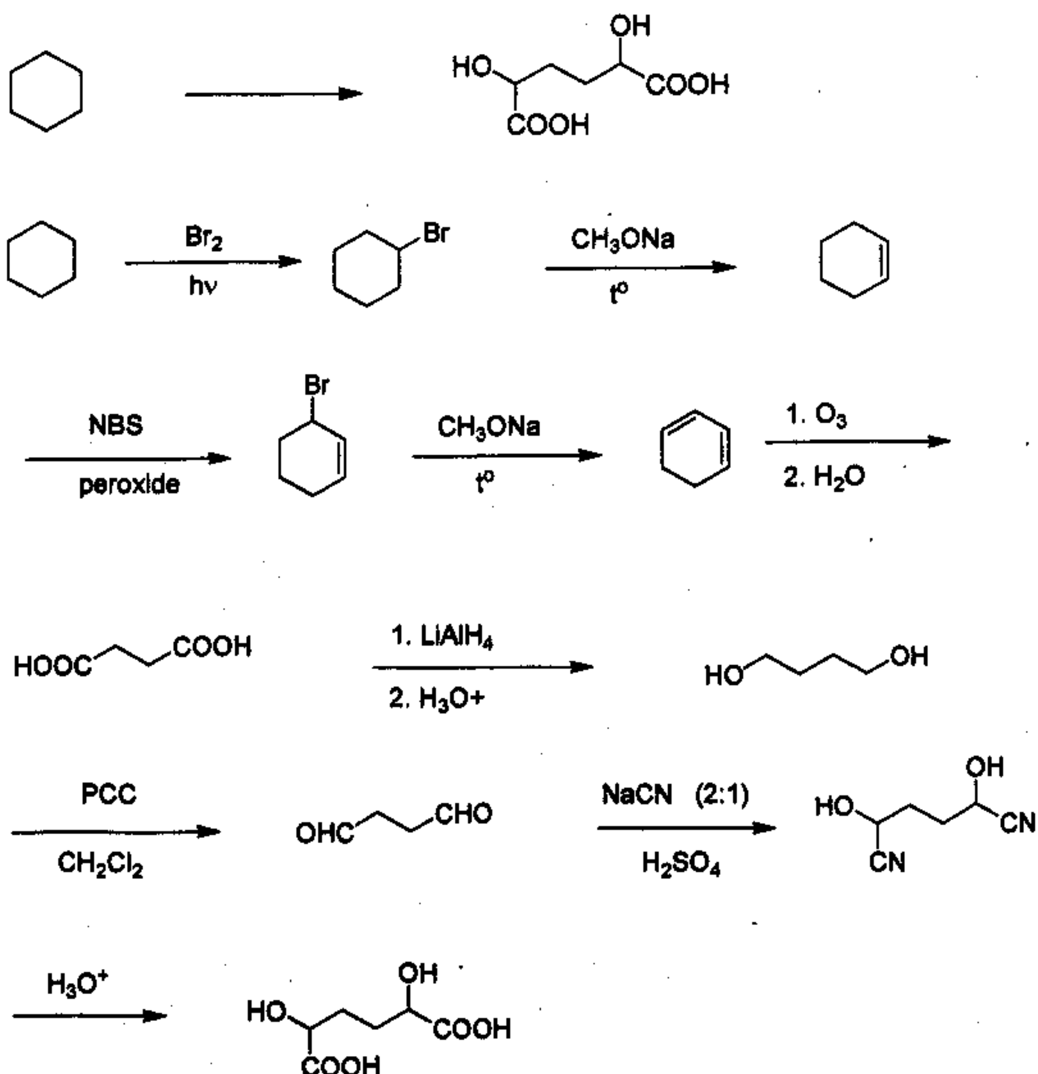

Br2
hν
Br
CH3ONa
t°


1. O3
2. H2O
O
COOH
Zn(Hg)
HCl


COOH
CH3OH
H2SO4
COOCH3


1. CH3CH2CH2 MgBr (2:1)
2. H3O+
OH

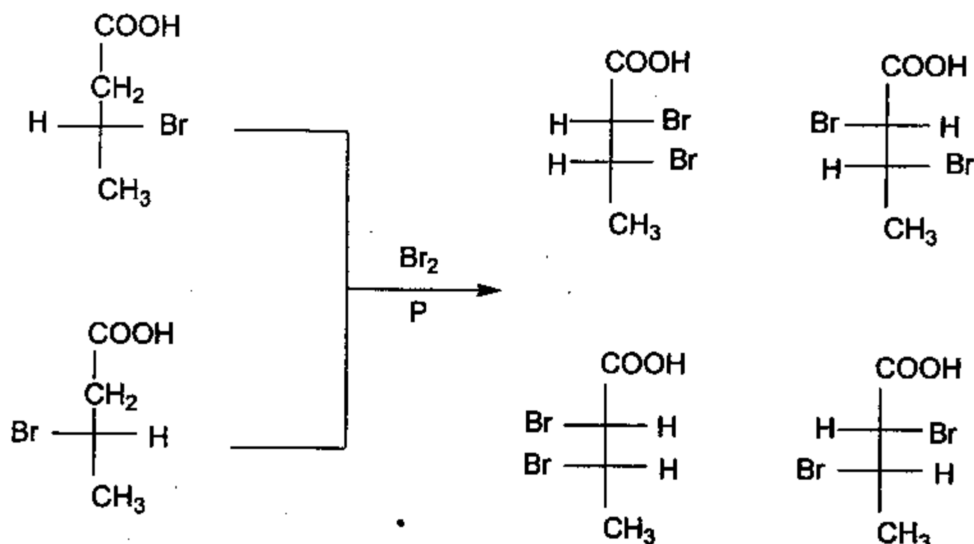
d)



8.11. Hoàn thành các phản ứng sau đây, xác định các đồng phân lập thể có thể hình thành trong từng phản ứng:

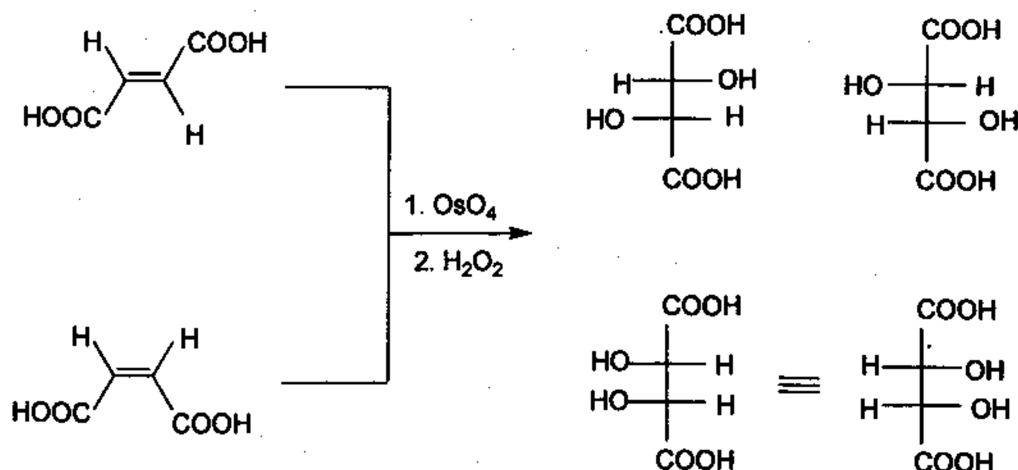
a) hỗn hợp *racemic* của β-bromobutyric acid + Br_2 (1:1), có mặt P:

- β-bromobutyric acid có một nguyên tử carbon bất đối xứng, phản ứng hình thành một nguyên tử carbon bất đối xứng thứ hai, do đó phản ứng hình thành bốn đồng phân.



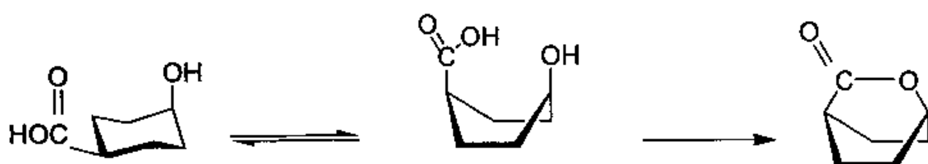
b) hỗn hợp maleic acid và fumaric acid (1:1) + OsO_4, sau đó xử lý với H_2O_2

- Fumaric acid tham gia phản ứng sẽ hình thành hỗn hợp *racemic* của tartaric acid, trong khi maleic acid tham gia phản ứng sẽ hình thành đồng phân *meso*.



8.12. a) Trong các đồng phân của 4-hydroxycyclonexanecarboxylic acid, đồng phân *cis* hay *trans* có khả năng tham gia phản ứng ester hóa nội phân tử hình thành vòng lactone:

- Chỉ có đồng phân *cis*-4-hydroxycyclohexanecarboxylic acid có khả năng hình thành vòng lactone:



cis-4-hydroxycyclohexanecarboxylic acid lactone

- Cấu dạng bền nhất của *cis*-4-hydroxycyclohexanecarboxylic acid là cấu dạng ghế với nhóm thế -COOH ở vị trí *equatorial*. Trong khi đó, sản phẩm lactone ở cấu dạng thuyền.

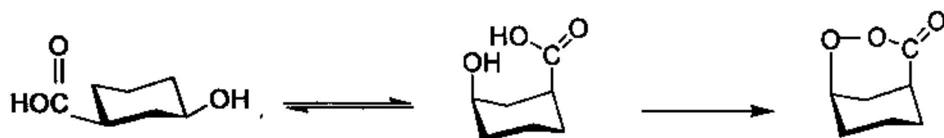
- Đồng phân *trans*-4-hydroxycyclohexanecarboxylic acid không có khả năng hình thành vòng lactone do hai nhóm thế -OH và –COOH ở xa nhau, không có khả năng tham gia phản ứng ester hóa nội phân tử:



trans-4-hydroxycyclohexanecarboxylic acid

b) Với trường hợp 3-hydroxycyclohexanecarboxylic acid:

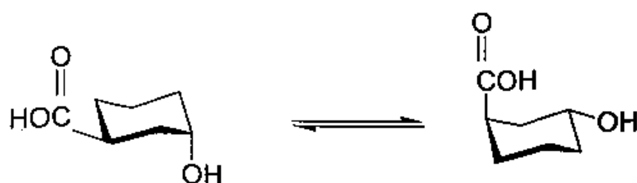
- Tương tự như câu a), phản ứng ester hóa nội phân tử hình thành vòng lactone chỉ xảy ra khi nhóm –COOH và –OH ở vị trí *cis* với nhau:



cis-3-hydroxycyclohexanecarboxylic acid lactone

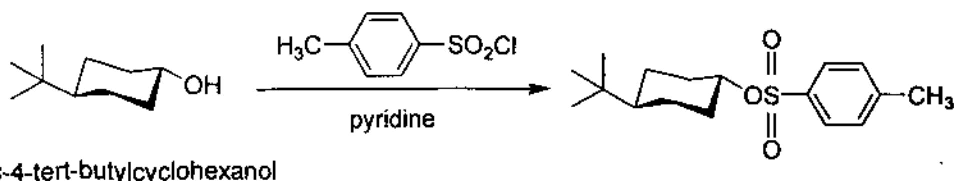
- Cấu dạng bền nhất của *cis*-3-hydroxycyclohexanecarboxylic acid là cấu dạng ghế với nhóm thế -COOH và –OH đều ở vị trí *equatorial*. Tuy nhiên, để hình thành vòng lactone, cấu dạng ghế bền này phải chuyển về cấu dạng ghế với cả hai nhóm thế –COOH và –OH ở vị trí *axial*. Sản phẩm lactone ở cấu dạng ghế.

- Đồng phân *trans*-3-hydroxycyclohexanecarboxylic acid không có khả năng hình thành vòng lactone do hai nhóm thế -OH và –COOH ở xa nhau, không có khả năng tham gia phản ứng ester hóa nội phân tử:

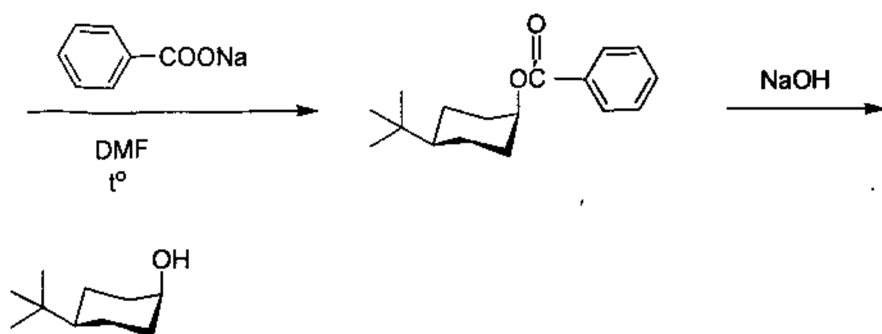


trans-3-hydroxycyclohexanecarboxylic acid

8.13. Quá trình điều chế *cis*-4-tert-butylcyclohexanol từ đồng phân *trans* của nó được thực hiện bởi quy trình gồm các phản ứng sau đây, hãy hoàn thành các phản ứng, bao gồm các đồng phân lập thể hình thành trong từng phản ứng:



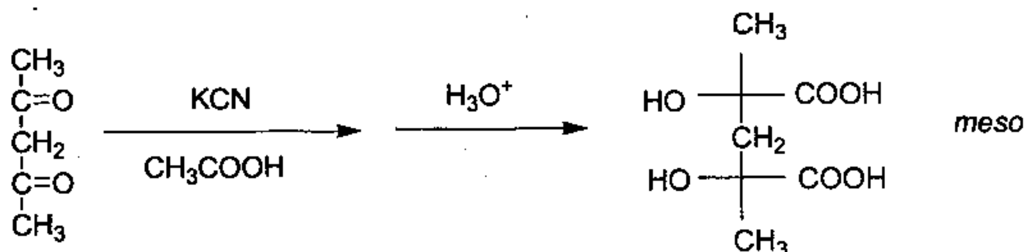
trans-4-tert-butylcyclohexanol

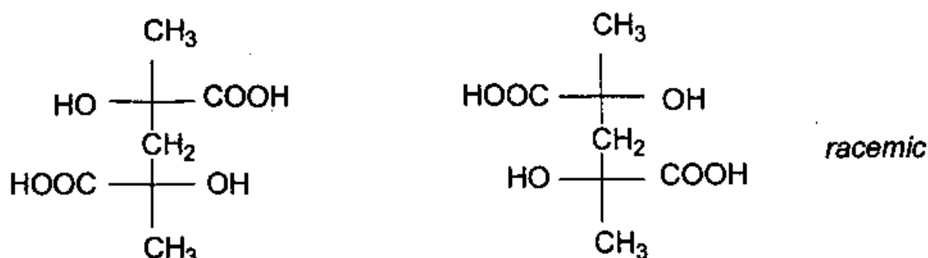


cis-4-tert-butylcyclohexanol

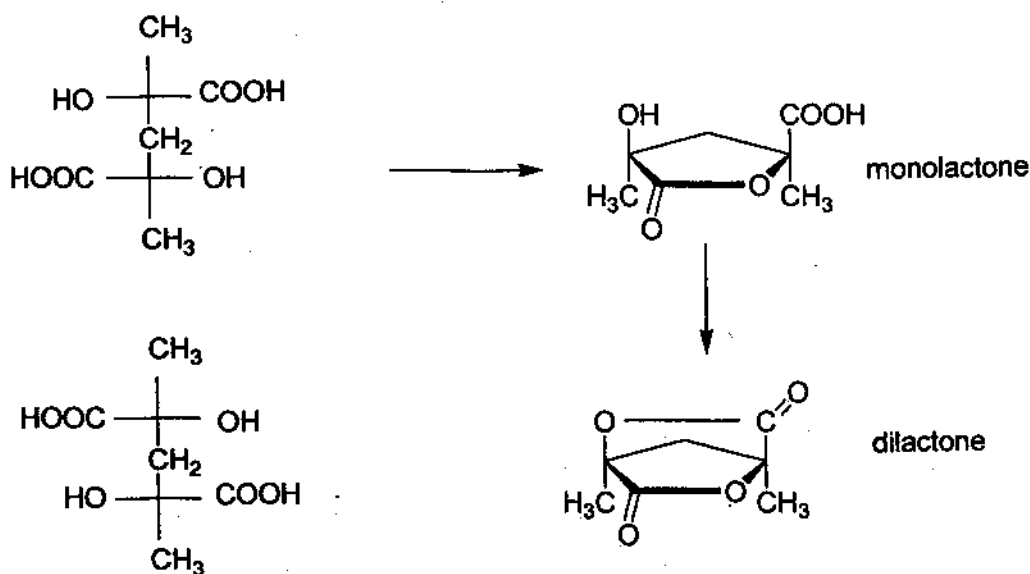
8.14. Xử lý 2,4-pentanedione với KCN và acetic acid, sau đó là giai đoạn thủy phân có mặt xúc tác acid, sẽ thu được hai phân đoạn sản phẩm, (A) và (B). Cả (A) và (B) là dicarboxylic acid có cùng công thức phân tử là $C_7H_{10}O_5$. Khi được đun nóng, (B) sẽ hình thành sản phẩm lactonic acid có công thức phân tử là $C_7H_{10}O_5$, và tiếp tục đun nóng sẽ hình thành sản phẩm dilactone có công thức phân tử là $C_7H_8O_4$, nhờ

vào các phản ứng ester hóa nội phân tử. Xác định cấu trúc của các hợp chất (A) và (B), tính cả các đồng phân lập thể nếu có.

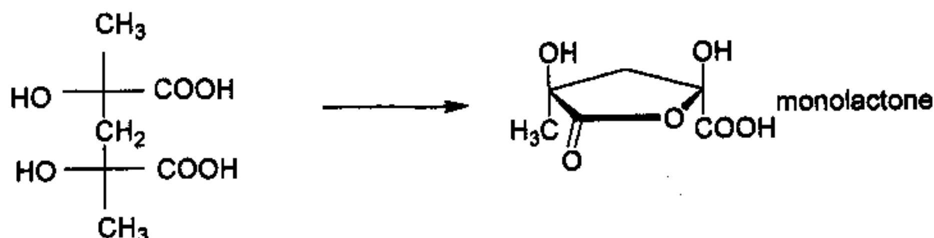




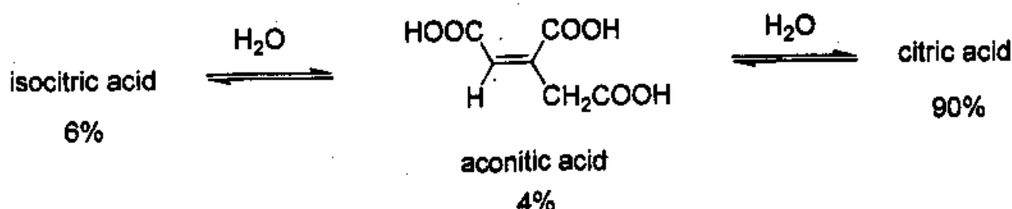
- (B) phải là hỗn hợp *racemic*, do sau khi hình thành sản phẩm lactonic acid, nhóm –OH và –COOH còn lại ở vị trí *cis* với nhau, có khả năng tiếp tục tham gia phản ứng ester hóa nội phân tử để hình thành sản phẩm dilactone:



- (A) là đồng phân *meso*, có khả năng hình thành sản phẩm monolactone. Tuy nhiên, sau đó do nhóm –OH và –COOH ở vị trí *trans* với nhau, không có khả năng tham gia phản ứng ester hóa nội phân tử để hình thành sản phẩm dilactone như trường hợp sản phẩm (B):

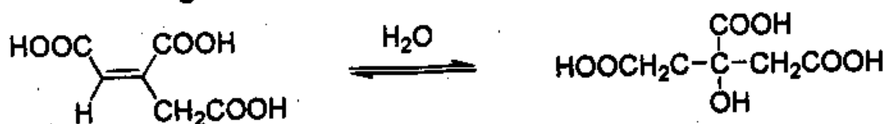


8.15. Khi có mặt enzyme *aconitase*, liên kết đôi C=C trong aconitic acid tham gia phản ứng với nước, hình thành hai sản phẩm khác nhau là citric acid và isocitric acid. Các phản ứng này thuận nghịch, hỗn hợp ở trạng thái cân bằng gồm có 4% aconitic acid, 90% citric acid và 6% isocitric acid:



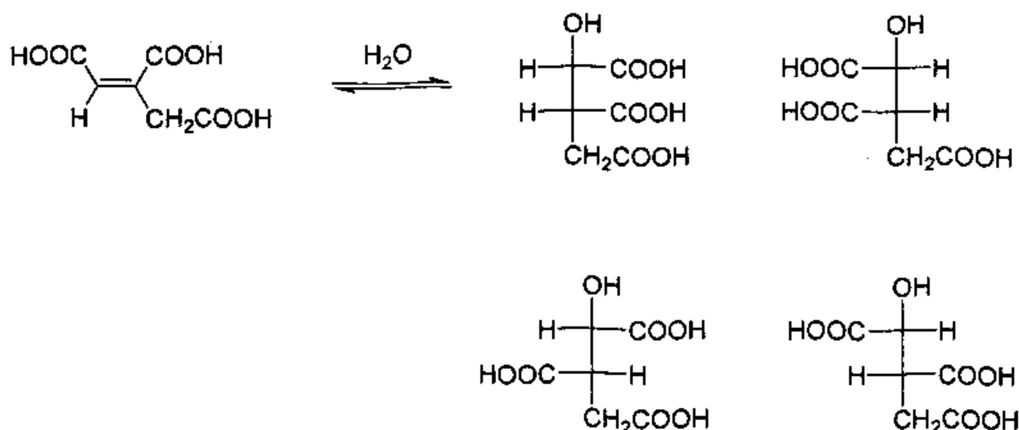
a) sản phẩm citric acid không làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực. Hãy xác định cấu trúc của citric acid:

- Do citric acid không làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực, trong trường hợp này sản phẩm citric acid không chứa nguyên tử carbon bất đối xứng:



b) sản phẩm isocitric acid gồm các đồng phân quang học khác nhau. Xác định tất cả các đồng phân quang học có thể có:

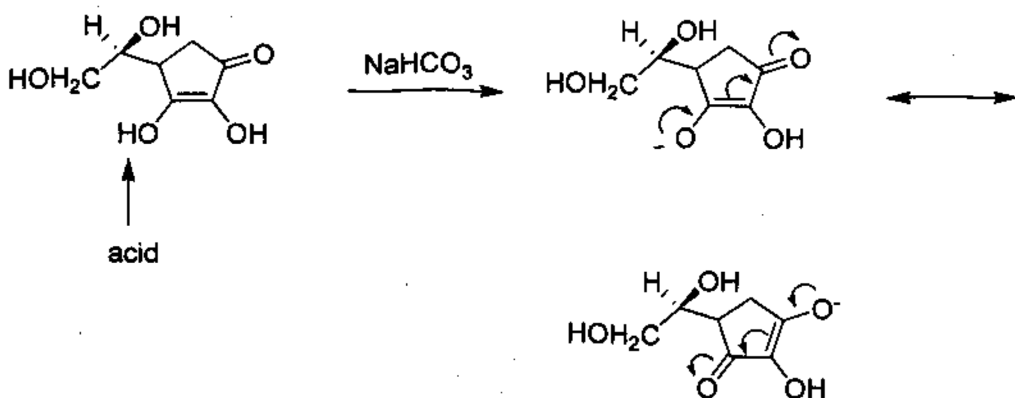
- Phản ứng cộng hợp nước ngoài trường hợp câu a), còn xảy ra theo hướng hình thành hai nguyên tử carbon bất đối xứng trong phân tử. Và do đó có khả năng hình thành bốn đồng phân quang học như sau:



- Lưu ý trong thực tế, phản ứng cộng hợp nước với xúc tác enzyme *aconitase* sẽ chủ yếu hình thành đồng phân (*2R,3S*)-isocitric acid.

8.16. Giải thích các hiện tượng sau đây:

a) ascobic acid, mặc dù không có nhóm –COOH như những hợp chất carboxylic acid thông thường, vẫn có tính acid đủ mạnh để làm giải phóng CO_2 từ dung dịch $NaHCO_3$:

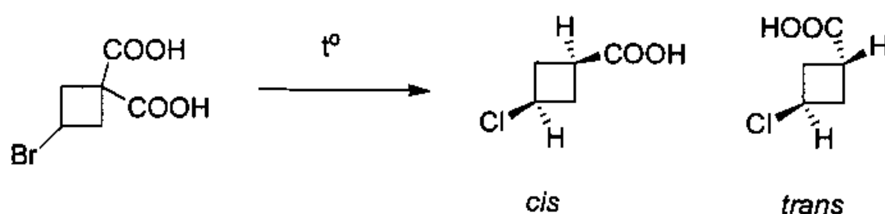


- Ascobic acid thể hiện tính acid ở nhóm –OH có khả năng liên hợp với nhóm carbonyl. Anion sinh ra do mất proton được bền hóa bởi hiệu ứng liên hợp, nên dễ hình thành. Điện tích âm được chia đều cho hai nguyên tử oxygen, tương tự trường hợp carboxylate anion. Do đó, ascobic acid thể hiện tính acid tương đương với một số carboxylic acid.

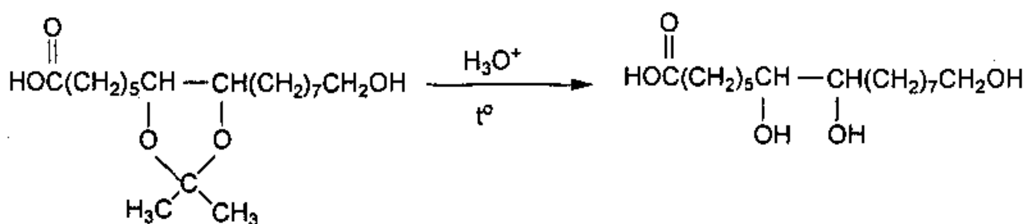
b) khi đun nóng 3-bromocyclobutane-1,1-dicarboxylic acid, thu được hai đồng phân quang học khác nhau:

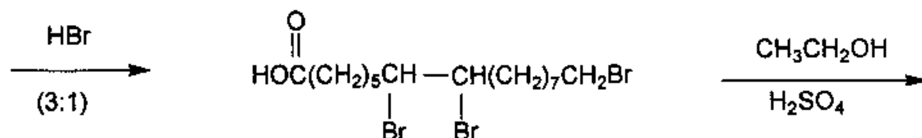
- Các hợp chất dicarboxylic acid trong đó hai nhóm –COOH gắn vào cùng một nguyên tử carbon dễ tham gia phản ứng tách nhóm carboxyl dưới tác

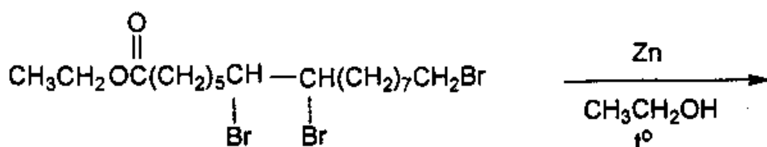
dụng của nhiệt độ:

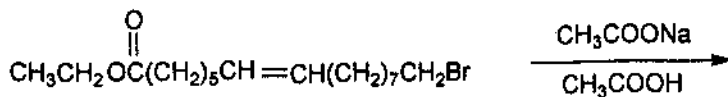


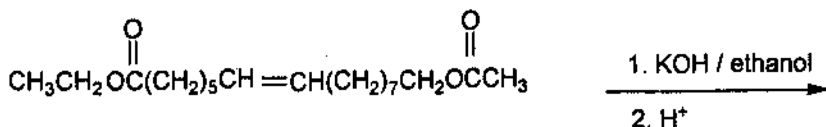
8.17. Hoàn thành chuỗi phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể hình thành trong từng phản ứng:

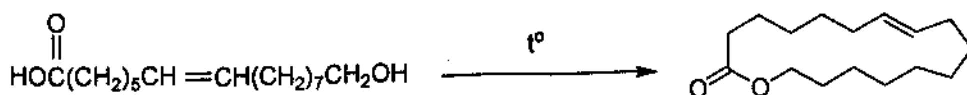






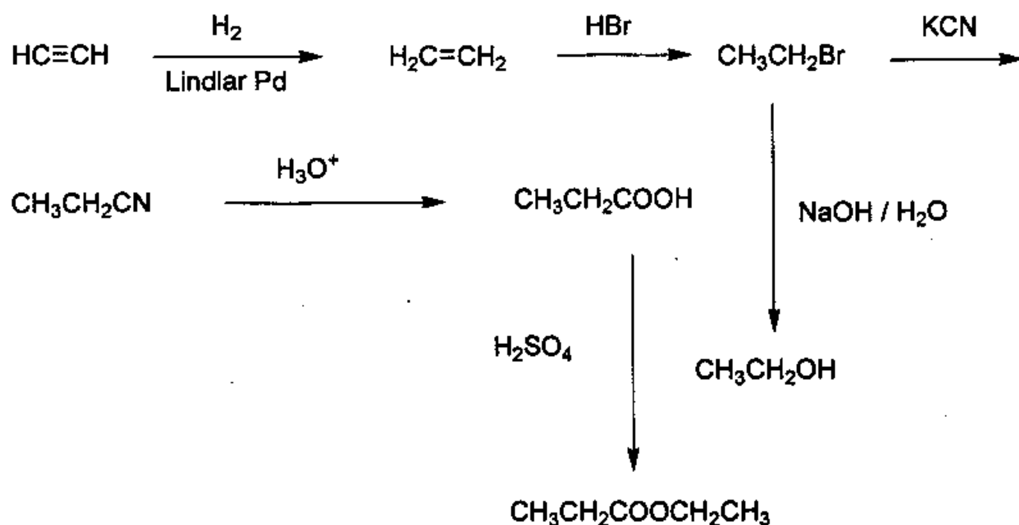




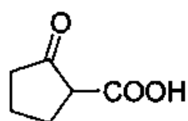


8.18. Thực hiện các quá trình điều chế sau đây, chỉ được sử dụng các hóa chất đã cho:

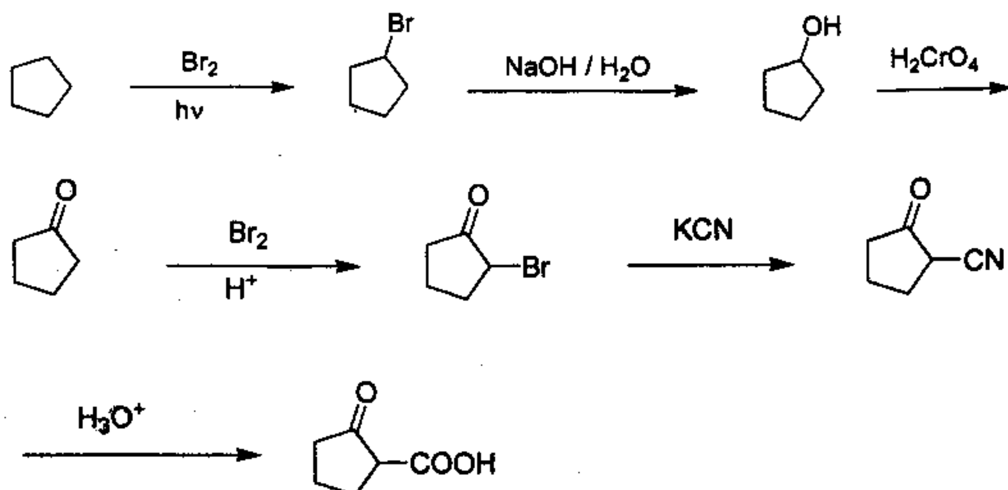
a) ethyl propanoate từ acetylene, H_2, HBr, KCN, H_2O, H_2SO_4, NaOH, xúc tác Lindlar Pd:



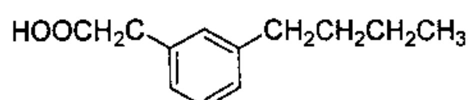
b)



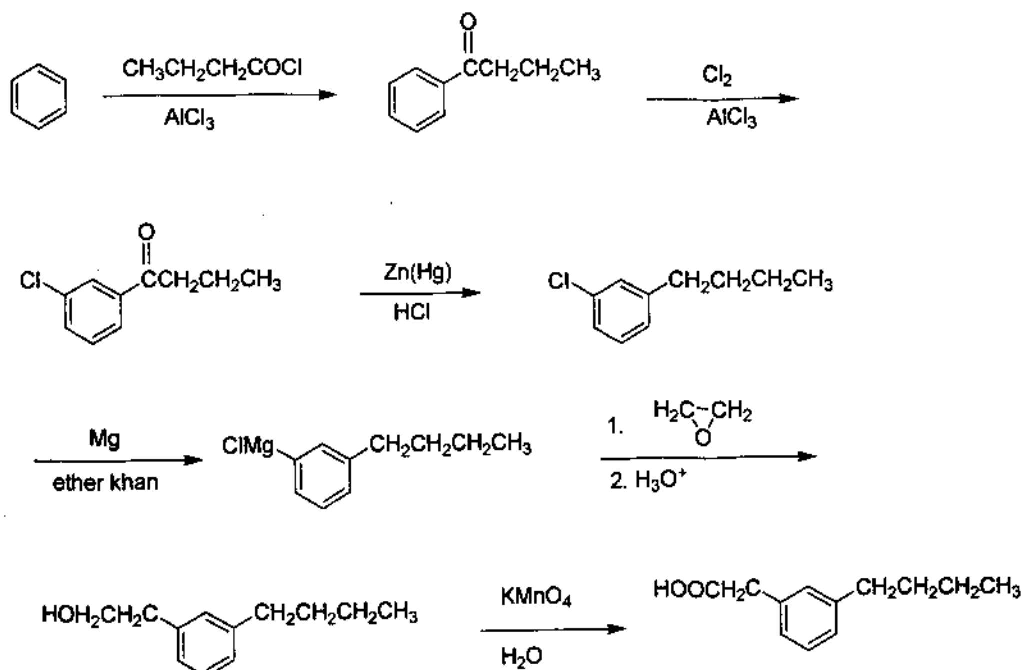
từ cyclopentane, Br_2, NaOH, H_2O, H_2CrO_4, HBr, KCN:



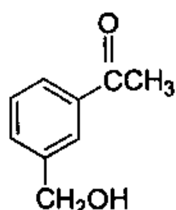
c)



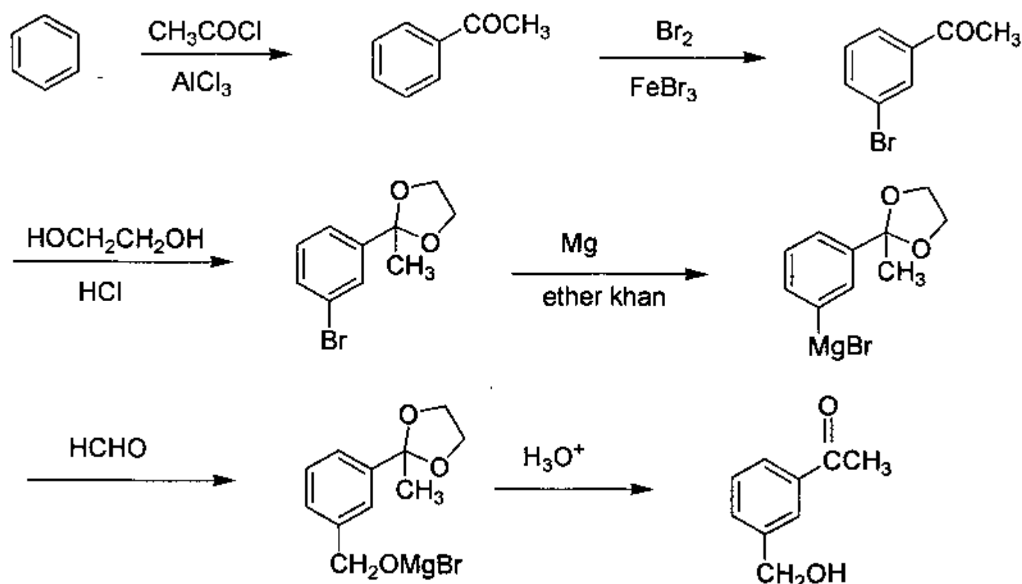
từ benzene, butyryl chloride, $AlCl_3$, Cl_2, HCl, Zn, Hg, Mg, ether khan, ethylene oxide, H_2O, $KMnO_4$:



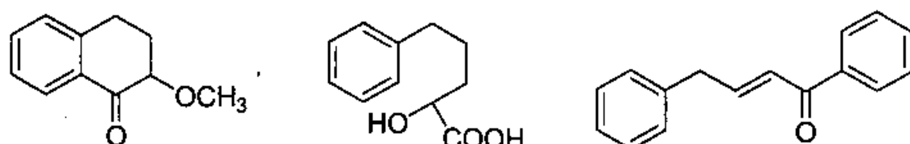
d)

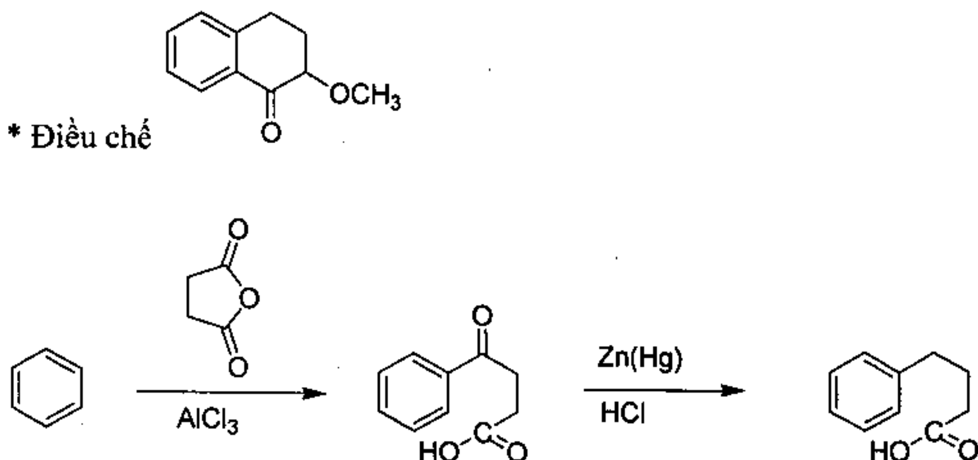


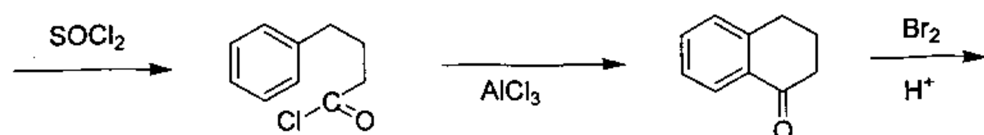
từ benzene, acetyl chloride, $AlCl_3$, Br_2, $FeBr_3$, HCl, ethylene glycol, Mg, ether khan, HCHO, H_2O:

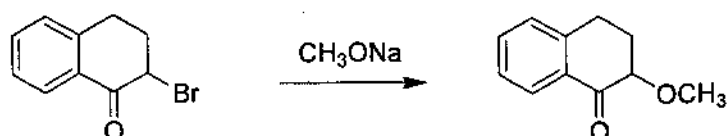


8.19. Chỉ được sử dụng benzene, succinic anhydride, $AlCl_3$, Zn, Hg, HCl, $SOCl_2$, Br_2, CH_3ONa, $LiAlH_4$, H_2O, PCC, CH_2Cl_2, KCN, H_2SO_4, hãy điều chế các chất sau đây:

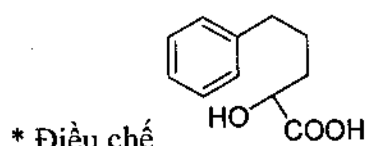


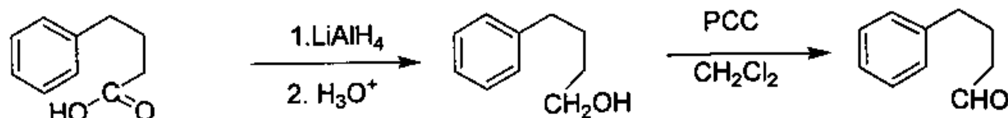


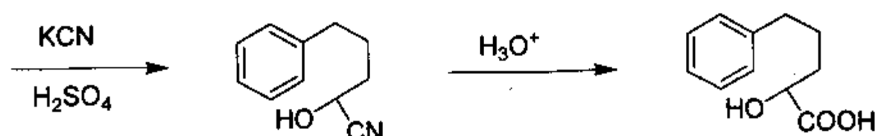




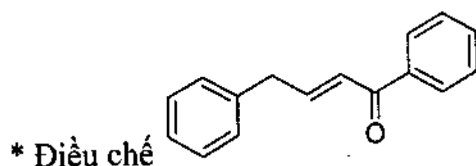
* Điều chế

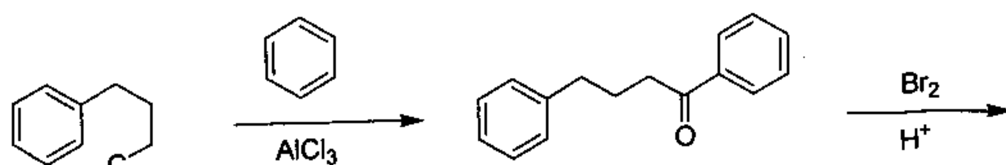


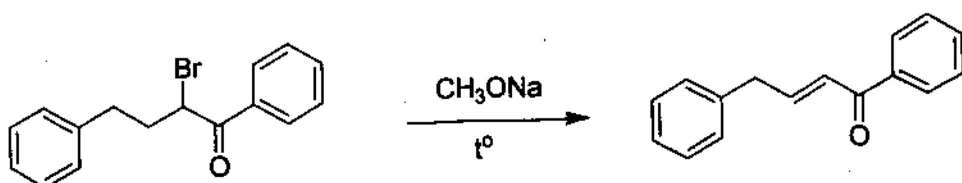




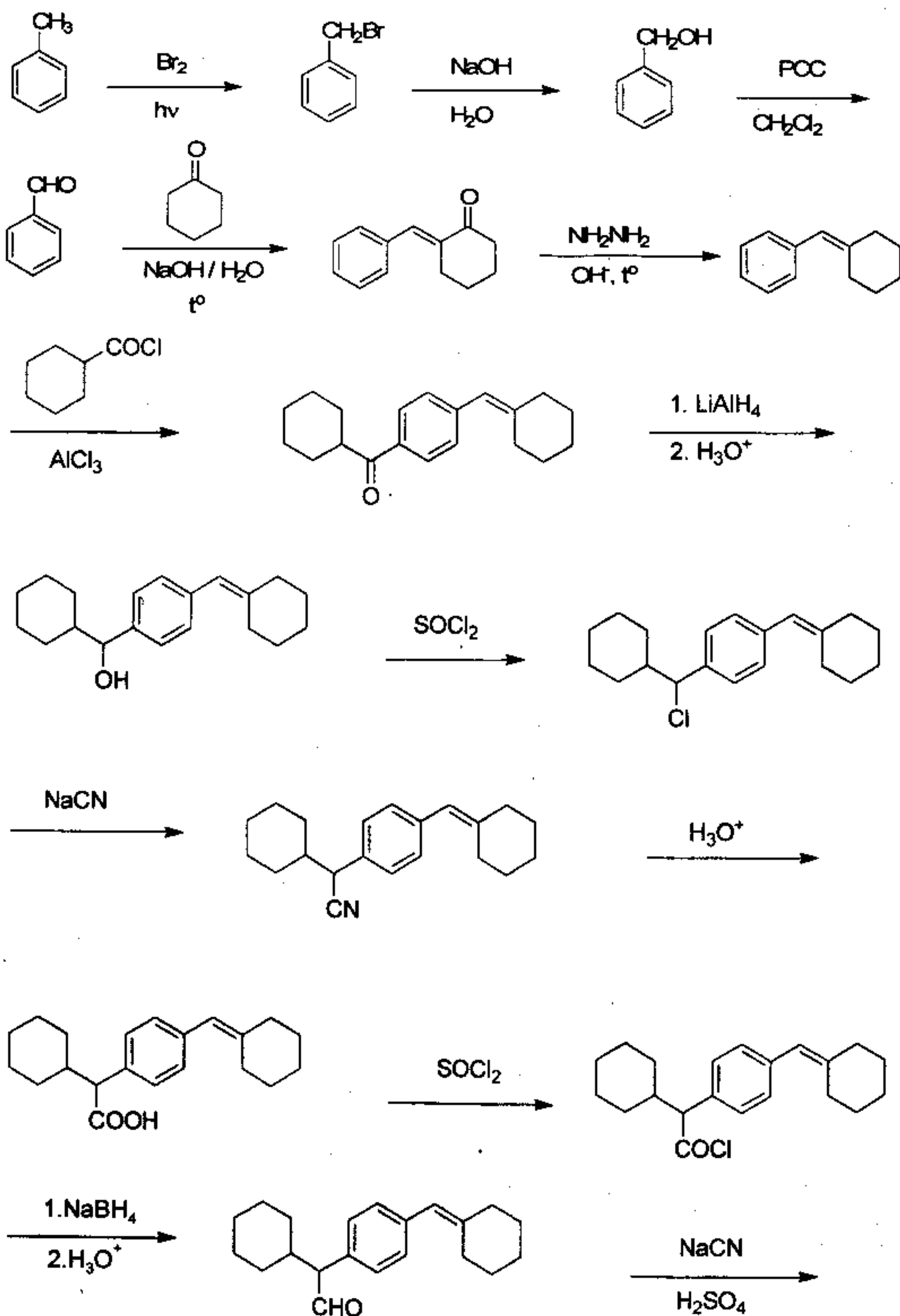
* Điều chế

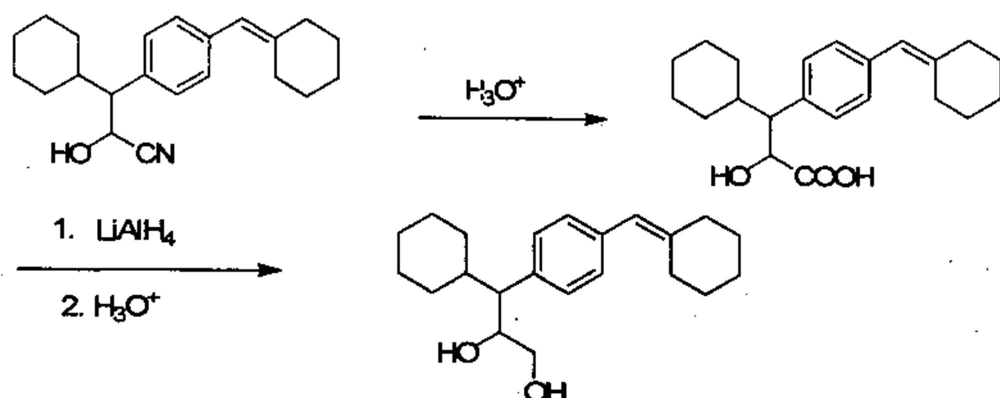




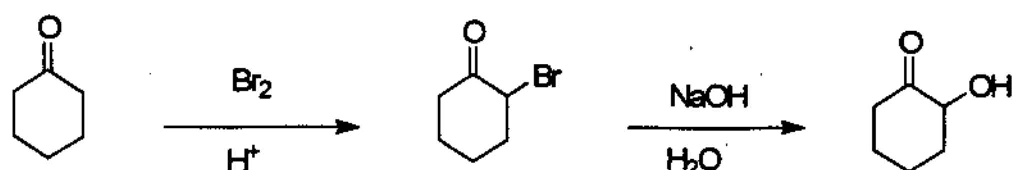


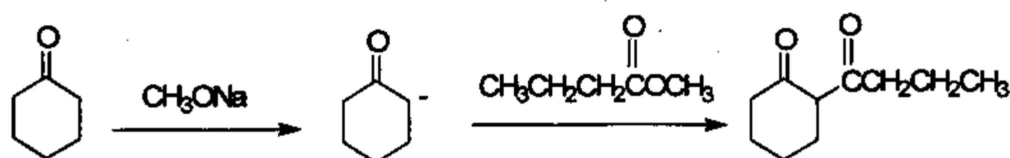
8.20. Hoàn thành các chuỗi phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể hình thành trong các phản ứng:

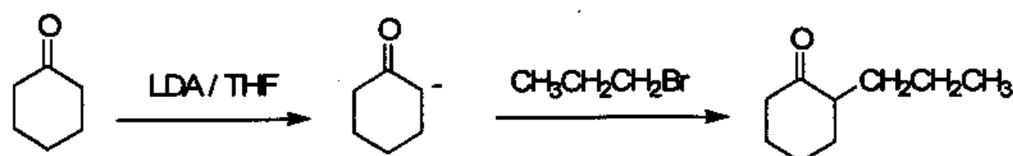


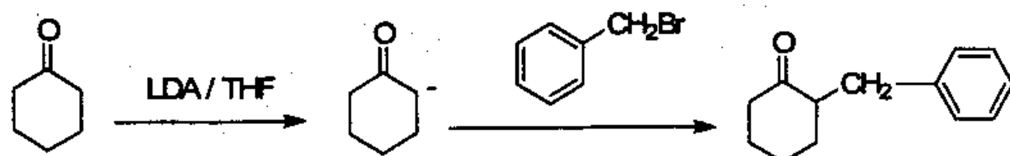


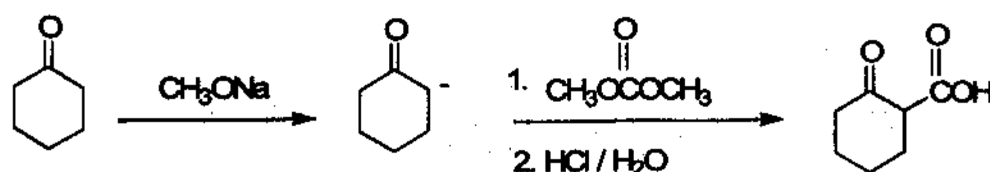
8.21. Viết các phương trình phản ứng điều chế các hợp chất sau đây từ cyclohexanone:











$\xrightarrow[H^+]{Br_2}$ Br $\xrightarrow[t^o]{CH_3ONa}$

1.

$CH_3OCCH_2COCH_3 \xrightarrow{CH_3ONa} CH_3OC\underline{C}HCOCH_3$

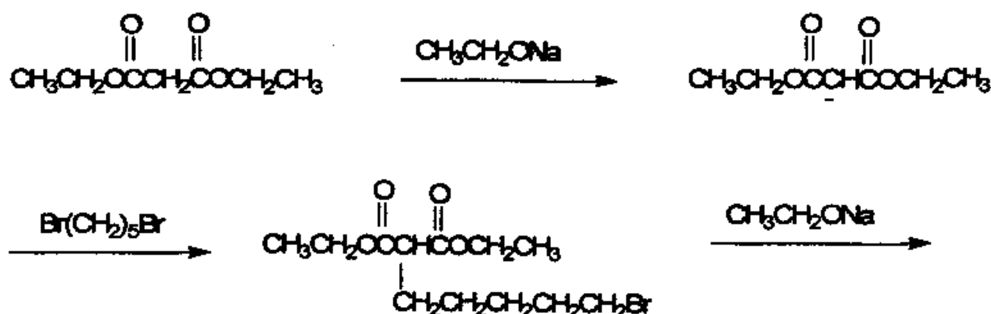
2. HCl / H_2O, t^o

CH_2COH

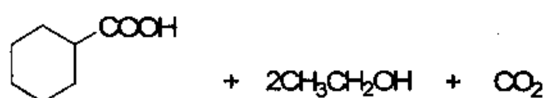
$CH_3CCH_2COCH_3 \xrightarrow{CH_3ONa} CH_3C\underline{C}HCOCH_3 \xrightarrow[2.\ HCl / H_2O,\ t^o]{1.}$

CH_2CCH_3

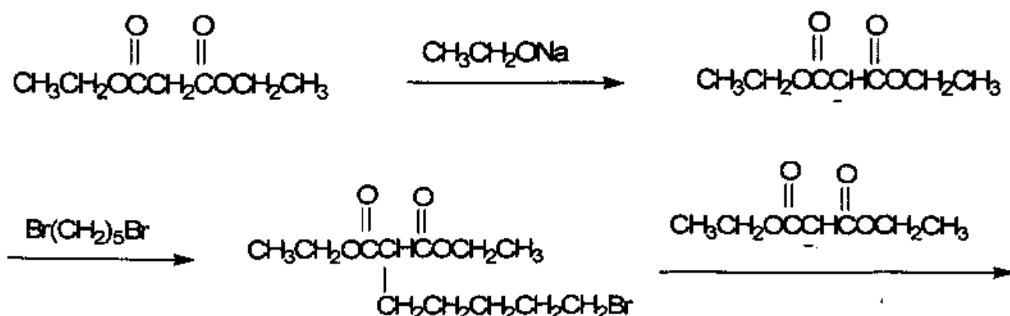
8.22. a) carboxylic acid nào được hình thành trong quá trình tổng hợp theo phương pháp malonate ester bằng cách xử lý 1 mol diethyl malonate ester, 1 mol 1,5-dibromopentane với 2 mol CH_3CH_2ONa:

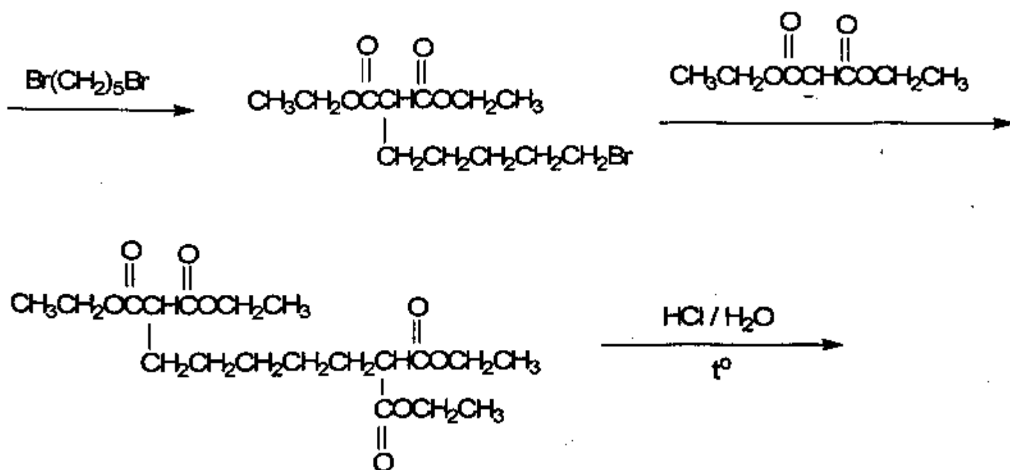


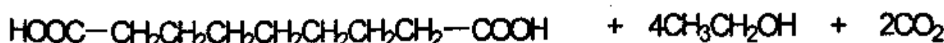




b) với câu hỏi tương tự như trên, trong đó sử dụng 2 mol diethyl malonate ester, 1 mol 1,5-dibromopentane và 2 mol CH_3CH_2ONa cho quá trình tổng hợp carboxylic acid:







8.23. Đề xuất quy trình tổng hợp hoạt chất amobarbital của thuốc giảm đau sau đây bằng phương pháp sử dụng diethyl malonate và urea:

$$CH_3CH_2OC(=O)CH_2C(=O)OCH_2CH_3 \xrightarrow{CH_3CH_2ONa} CH_3CH_2OC(=O)\overset{-}{C}HC(=O)OCH_2CH_3$$

$$\xrightarrow{CH_3CH_2Br} CH_3CH_2OC(=O)CH(CH_2CH_3)C(=O)OCH_2CH_3 \xrightarrow{CH_3CH_2ONa}$$

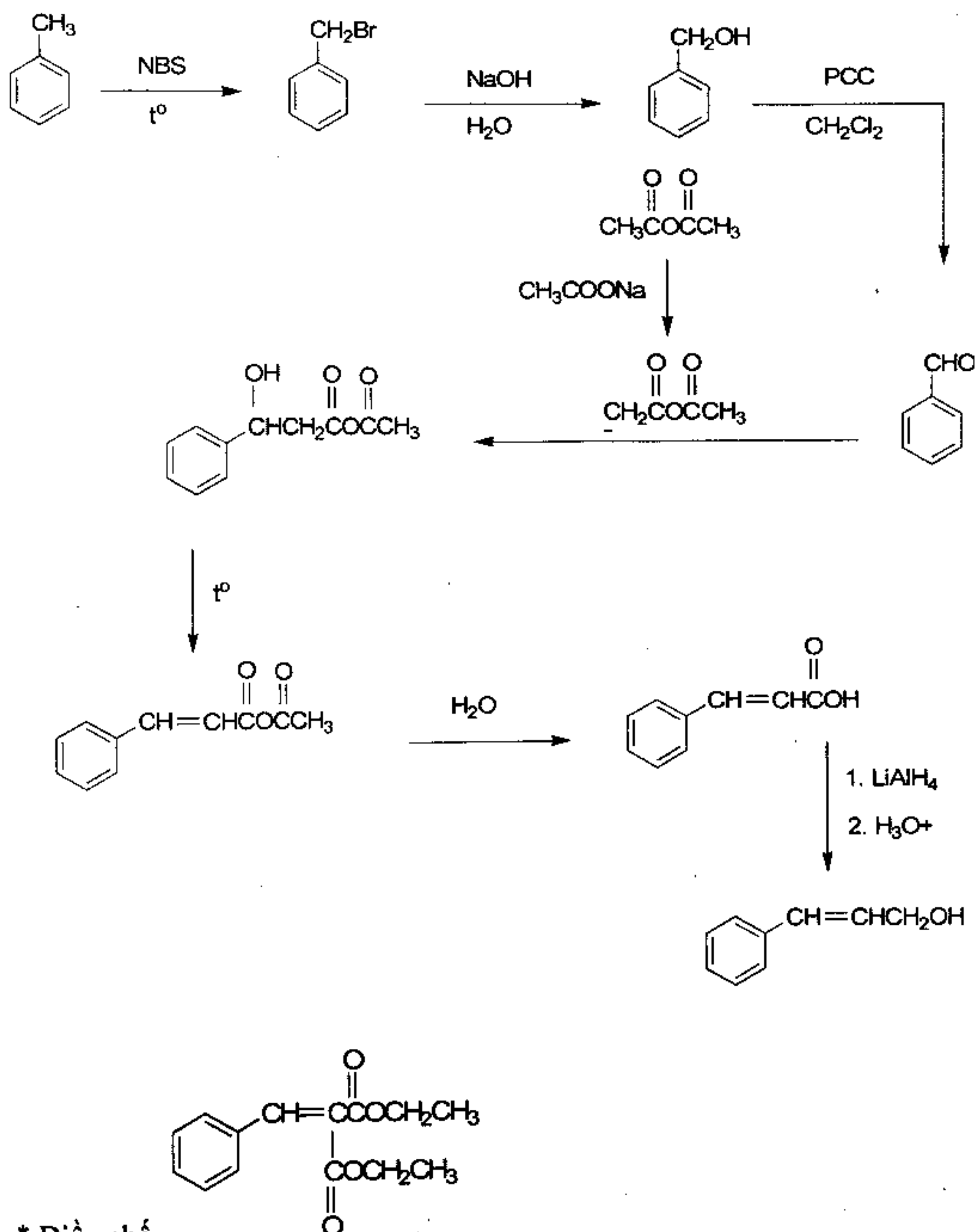
$$CH_3CH_2OC(=O)\overset{-}{C}(CH_2CH_3)C(=O)OCH_2CH_3 \xrightarrow{CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Br} CH_3CH_2OC(=O)C(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3)C(=O)OCH_2CH_3$$

$$\xrightarrow{HCl / H_2O} HOC(=O)C(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3)C(=O)OH \xrightarrow{H_2NC(=O)NH_2}$$

(amobarbital: vòng pyrimidine-2,4,6-trione, C5 mang CH_2CH_3 và $CH_2CH_2CHCH_3$ với nhánh CH_3; HN, N–H)

8.24. Chỉ sử dụng toluene, NBS, NaOH, H_2O, PCC, acetic anhydride, diethyl malonate, CH_3CH_2ONa, HCl, $LiAlH_4$ cùng các dung môi tự chọn, hãy điều chế các chất sau đây:

* Điều chế $C_6H_5CH{=}CHCH_2OH$


CH3
NBS
t°
CH2Br
NaOH
H2O
CH2OH
PCC
CH2Cl2
CH3COCCH3
CH3COONa
CH2COCCH3
CHO
OH
CHCH2COCCH3
t°
CH=CHCOCCH3
H2O
CH=CHCOH
1. LiAlH4
2. H3O+
CH=CHCH2OH
CH=CCOCH2CH3
COCH2CH3

* Điều chế

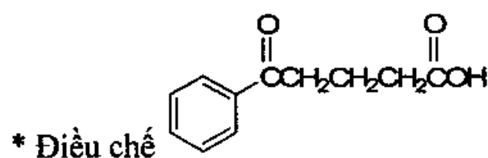
$CH_3CH_2OCCH_2COCH_2CH_3$ (O ‖ O ‖)

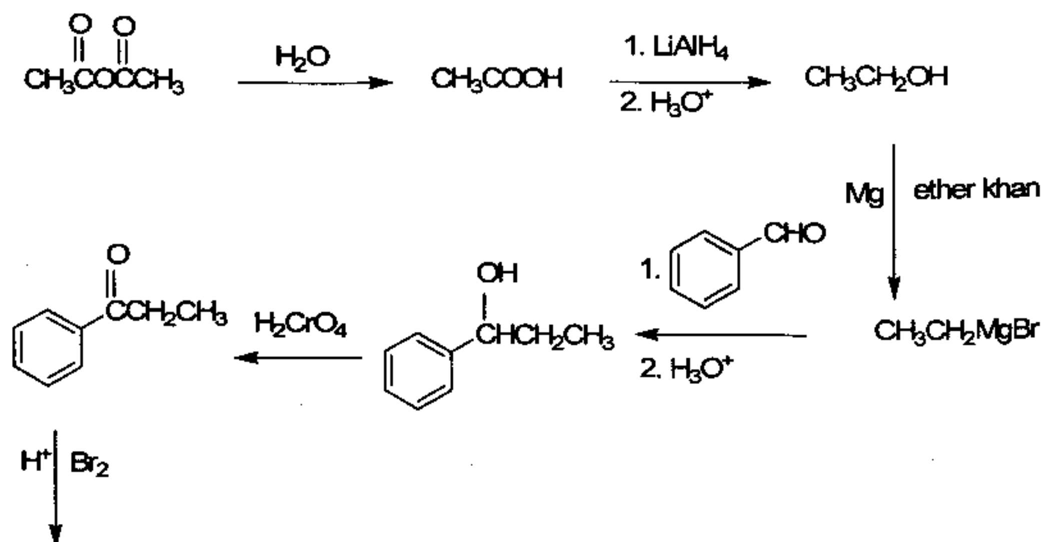
↓ CH_3CH_2ONa

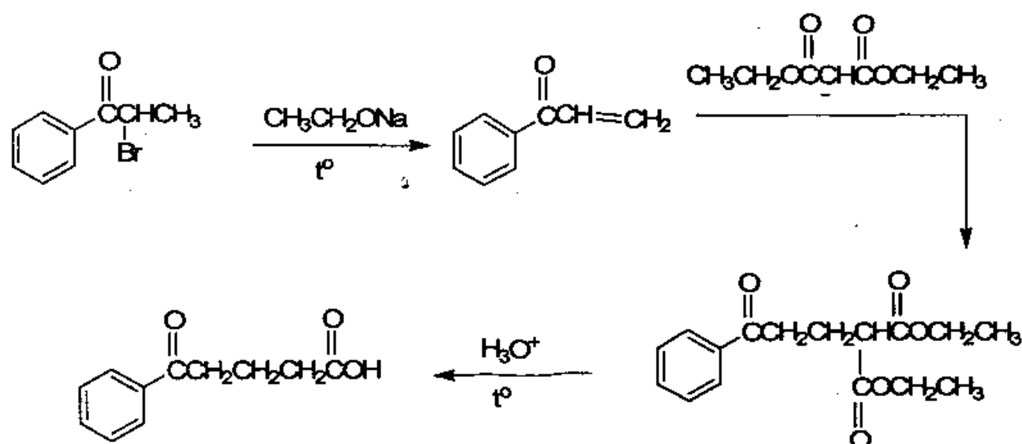
C_6H_5CHO + $CH_3CH_2OC\overset{-}{C}HCOCH_2CH_3$ (O ‖ O ‖) ⟶ $C_6H_5CH(OH)–CH(COOCH_2CH_3)COOCH_2CH_3$

↓ t°

$C_6H_5CH=C(COOCH_2CH_3)COOCH_2CH_3$

* Điều chế 





8.25. Hoàn thành các chuỗi phản ứng sau đây, không tính các đồng phân lập thể có thể hình thành trong từng phản ứng:

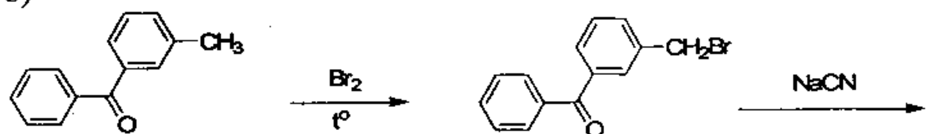
a)

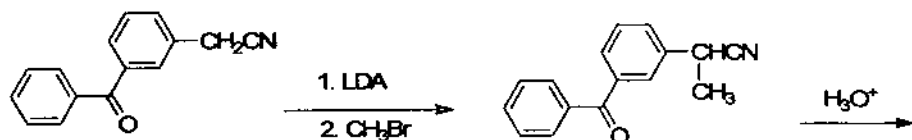
$$CH_3COCH_2COOCH_2CH_3 \xrightarrow[HCHO,\ t^o]{CH_3CH_2ONa} CH_3COC(=CH_2)COOCH_2CH_3 \xrightarrow[CH_3CH_2ONa]{CH_3COCH_2COOCH_2CH_3}$$

$$CH_3COCH(COOCH_2CH_3)-CH_2-CH(COOCH_2CH_3)COCH_3 \xrightarrow{CH_3CH_2ONa} CH_3COCH(COOCH_2CH_3)-CH_2-CH(COOCH_2CH_3)COCH_2^- \longrightarrow$$

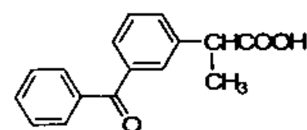
$$\text{(vòng: } H_3C, OH;\ COOCH_2CH_3;\ O=;\ COOCH_2CH_3) \xrightarrow[t^o]{H^+} \text{(vòng: } CH_3;\ COOCH_2CH_3;\ O=)$$

b)

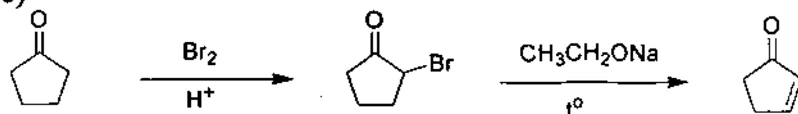

CH3
Br2
t°
CH2Br
NaCN

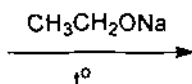

CH2CN
1. LDA
2. CH3Br
CHCN
CH3
H3O+

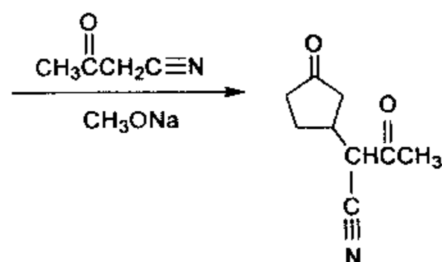


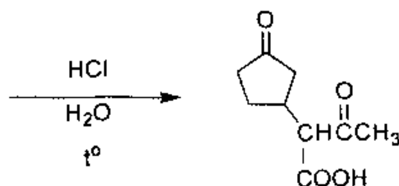

CHCOOH
CH3

c)

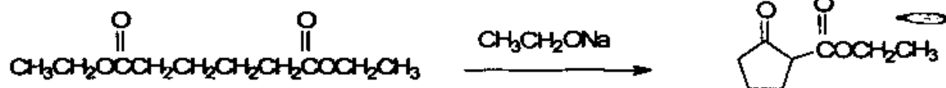

Br2
H+
Br
CH3CH2ONa
t°

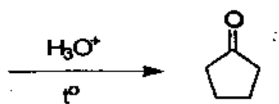


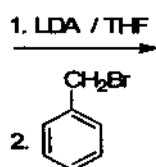

CH3CCH2C≡N
CH3ONa
CHCCH3
C
N

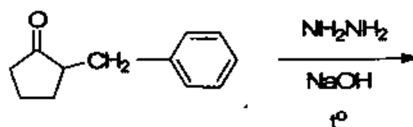

HCl
H2O
t°
CHCCH3
COOH

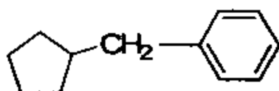
d)


CH3CH2OCCH2CH2CH2CH2COCH2CH3
CH3CH2ONa
COCH2CH3


H3O+
t°


1. LDA / THF
CH2Br
2.


CH2
NH2NH2
NaOH
t°


CH2

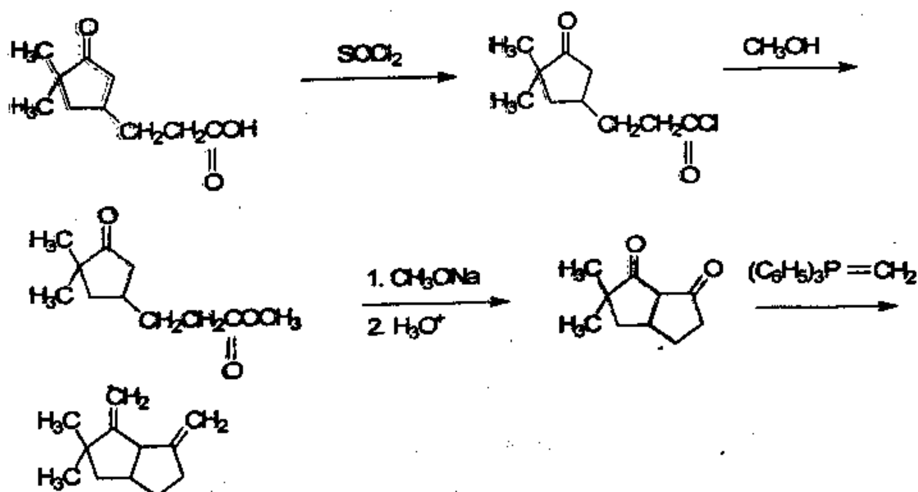
e)

$CH_3COCH_2COOCH_2CH_3$ $\xrightarrow[\text{2. } H_2C\text{–}CH(O)CH_2CH_3]{\text{1. } CH_3CH_2ONa}$ CH_3CH_2–(lactone)–$COCH_3$

$\xrightarrow[\text{2. } H_3O^+]{\text{1. } C_6H_5MgBr}$ $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH[C(OH)(C_6H_5)CH_3]C(OH)(C_6H_5)_2$ $\xrightarrow{H_2SO_4}$

$CH_3CH_2CH{=}CHC[C(C_6H_5){=}CH_2]{=}C(C_6H_5)_2$ $\xrightarrow[Pd/C]{H_2}$ $CH_3CH_2CH_2CH_2CH[CH(C_6H_5)CH_3]CH(C_6H_5)_2$

f)

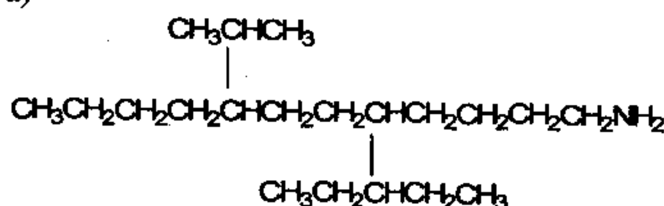


Chương 9

CÁC HỢP CHẤT AMINE – DIAZONIUM

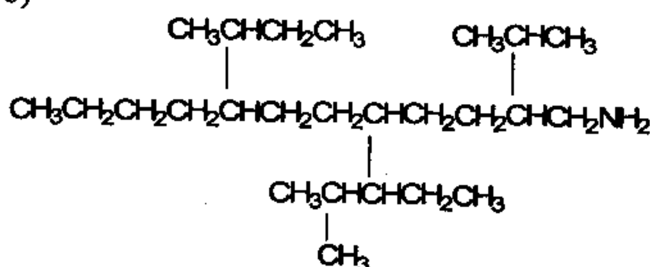
9.1. Gọi tên các hợp chất amine sau đây theo hệ danh pháp IUPAC:

a)



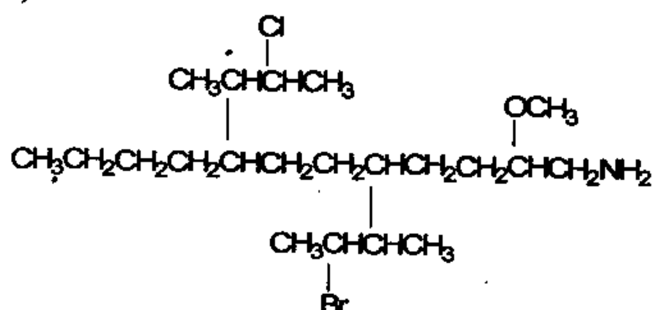
8-isopropyl-5-(pentan-3-yl)-1-dodecanamine

b)



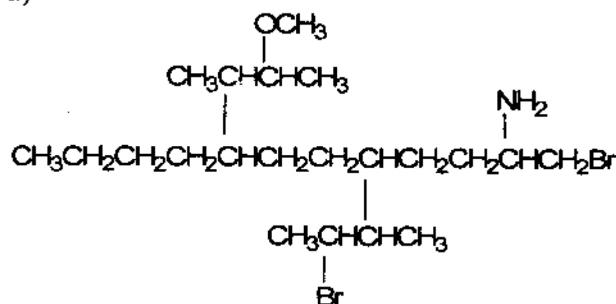
8-*sec*-butyl-2-isopropyl-5-(2-methylpentan-3-yl)-1-dodecanamine

c)



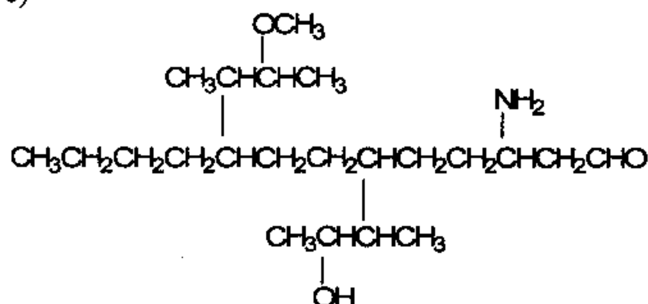
5-(3-bromobutan-2-yl)-8-(3-chlorobutan-2-yl)-2-methoxy-1-dodecanamine

d)



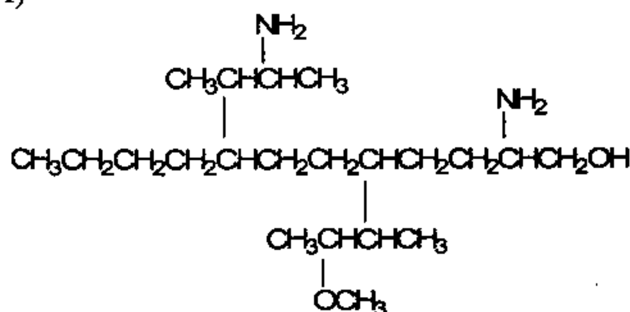
1-bromo-5-(3-bromobutan-2-yl)-8-(3-methoxybutan-2-yl)-2-dodecanamine

e)



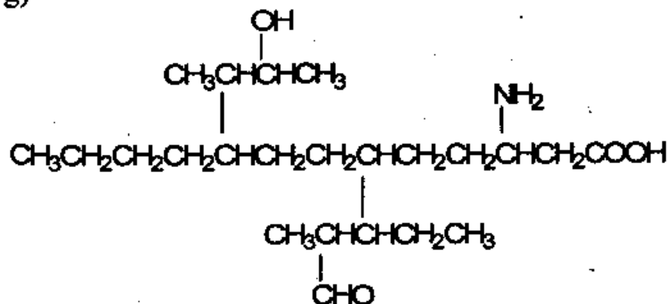
3-amino-6-(3-hydroxybutan-2-yl)-9-(3-methoxybutan-2-yl)tridecanal

f)



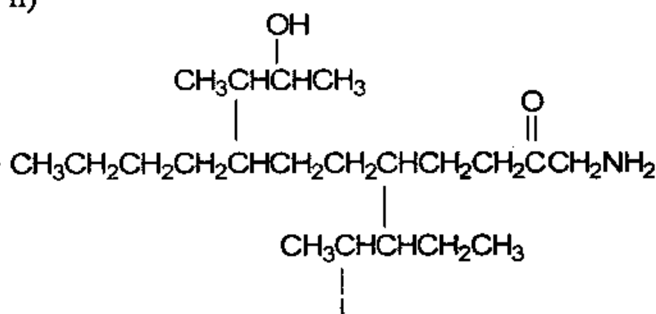
2-amino-8-(3-aminobutan-2-yl)-5-(3-methoxybutan-2-yl)-1-dodecanol

g)



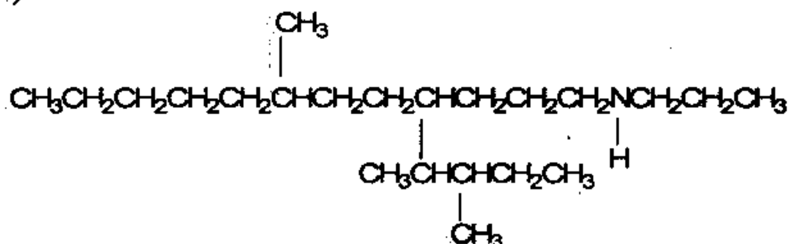
3-amino-9-(3-hydroxybutan-2-yl)-6-(2-methyl-1-oxopentan-3-yl)tridecanoic acid

h)



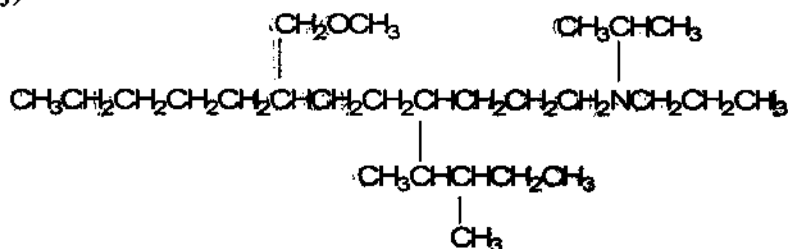
1-amino-8-(3-hydroxybutan-2-yl)-5-(2-iodopentan-3-yl)-2-dodecanone

i)



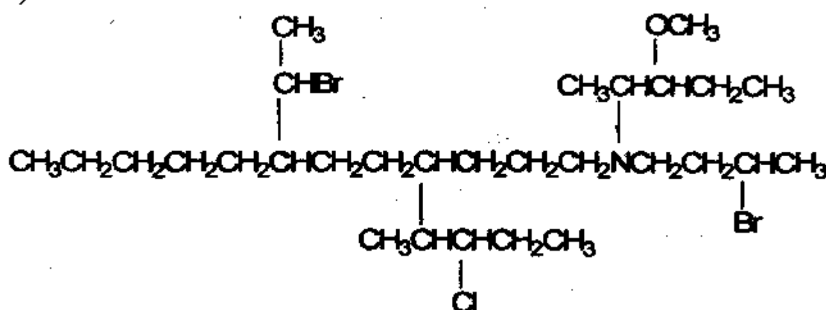
7-methyl-4-(3-methylpentan-2-yl)-*N*-propyl-1-dodecanamine

j)



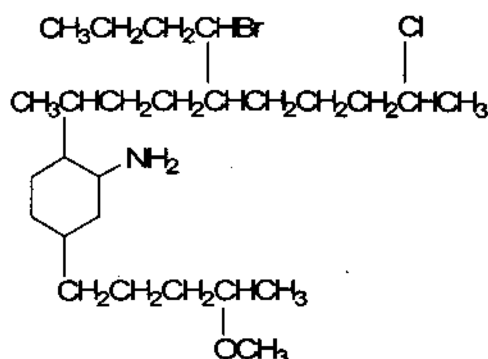
N-isopropyl-7-(methoxymethyl)-4-(3-methylpentan-2-yl)-*N*-propyl-1-dodecanamine

k)



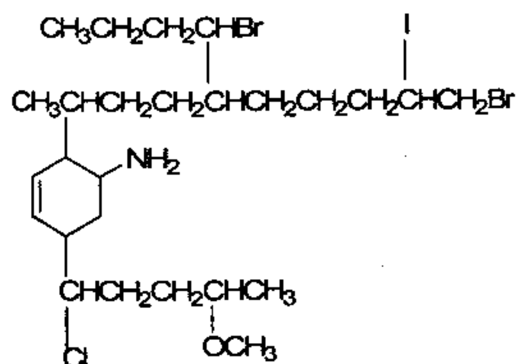
N-(3-bromobutyl)-7-(1-bromoethyl)-4-(3-chloropentan-2-yl)-*N*-(3-methoxypentan-2-yl)-1-dodecanamine

l)



2-(5-(1-bromobutyl)-9-chlorodecan-2-yl)-5-(4-methoxypentyl)cyclohexanamine

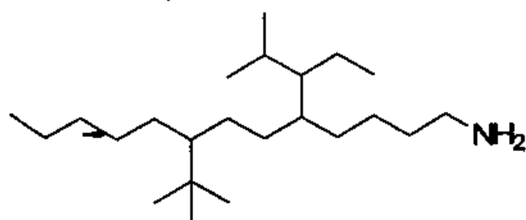
m)



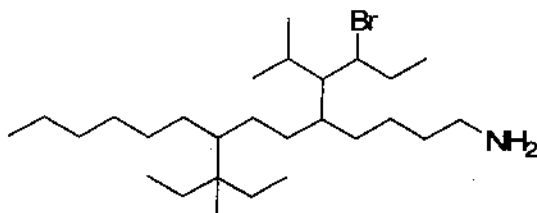
2-(10-bromo-5-(1-bromobutyl)-9-iododecan-2-yl)-5-(1-chloro-4-methoxypentyl)-3-cyclohexenamine

9.2. Xác định công thức cấu tạo của các hợp chất amine có tên sau đây, để đơn giản có thể sử dụng công thức Zigzag trong đó các nguyên tử hydrogen không cần viết đầy đủ:

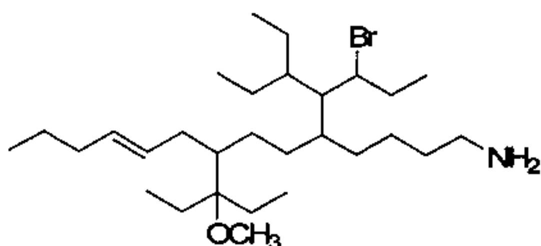
a) 8-*tert*-butyl-5-(2-methylpentan-3-yl)-1-tridecanamine



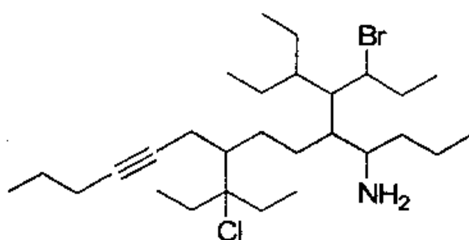
b) 5-(4-bromo-2-methylhexan-3-yl)-8-(3-methylpentan-3-yl)-1-tetradecanamine



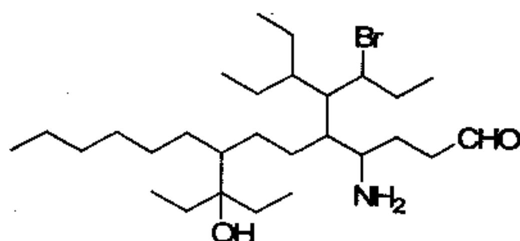
c) (*E*)-5-(3-bromo-5-ethylheptan-4-yl)-8-(3-methoxypentan-3-yl)-10-tetradecen-1-amine



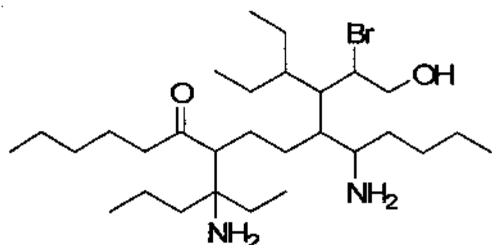
d) 5-(3-bromo-5-ethylheptan-4-yl)-8-(3-chloropentan-3-yl)-10-tetradecyn-4-amine



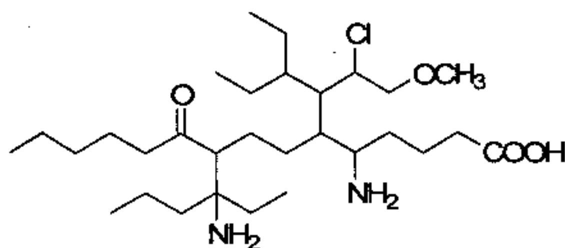
e) 4-amino-5-(3-bromo-5-ethylheptan-4-yl)-8-(3-hydroxypentan-3-yl)tetradecanal



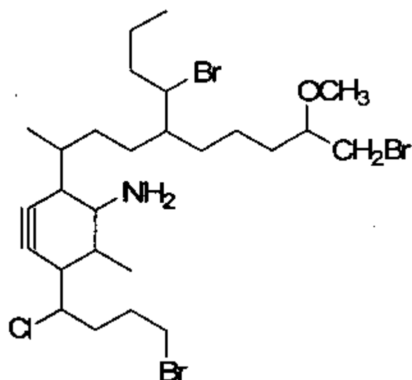
f) 11-amino-7-(3-aminohexan-3-yl)-10-(2-bromo-4-ethyl-1-hydroxyhexan-3-yl)-6-pentadecanone



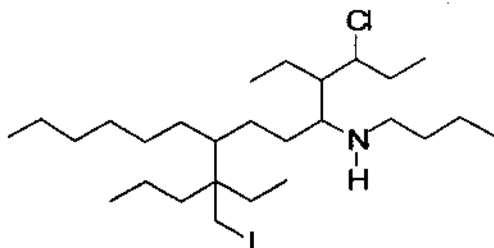
g) 5-amino-9-(3-aminohexan-3-yl)-6-(2-chloro-4-ethyl-1-methoxyhexan-3-yl)-10-oxopentadecanoic acid



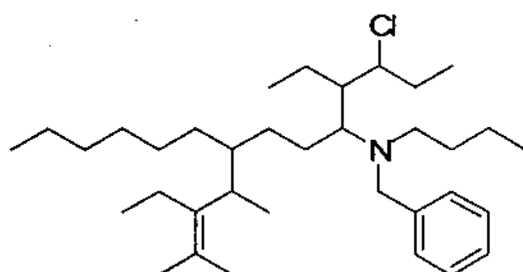
h) 5-(4-bromo-1-chlorobutyl)-2-(10-bromo-5-(1-bromobutyl)-9-methoxydecan-2-yl)-6-methylcyclohex-3-ynamine



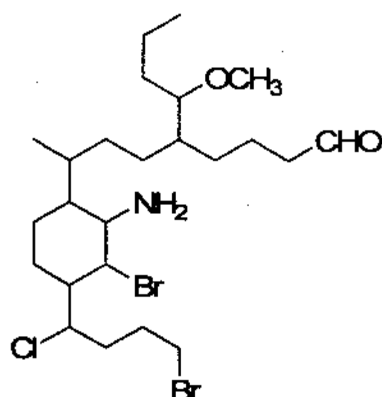
i) *N*-butyl-3-chloro-4-ethyl-8-(3-(iodomethyl)hexan-3-yl)-5-tetradecanamine



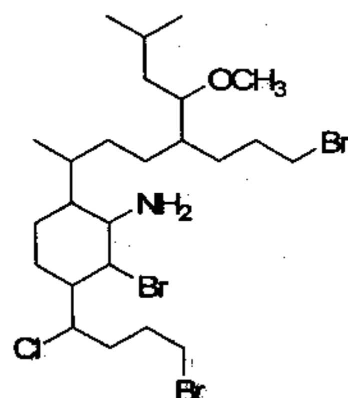
j) *N*-benzyl-*N*-butyl-3-chloro-4-ethyl-8-(3-ethyl-4-methylpent-3-en-2-yl)-5-tetradecanamine



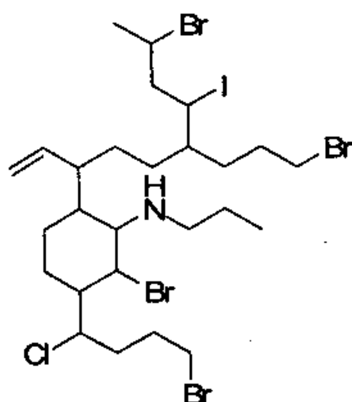
k) 5-(3-(2-amino-3-bromo-4-(4-bromo-1-chlorobutyl)cyclohexyl)butyl)-6-methoxynonanal



l) 2-bromo-3-(4-bromo-1-chlorobutyl)-6-(5-(3-bromopropyl)-6-methoxy-8-methylnonan-2-yl)cyclohexanamine

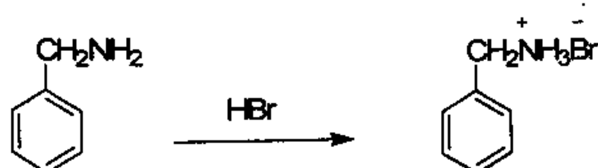


m) 2-bromo-3-(4-bromo-1-chlorobutyl)-6-(9-bromo-6-(3-bromopropyl)-7-iododec-1-en-3-yl)-*N*-propylcyclohexanamine

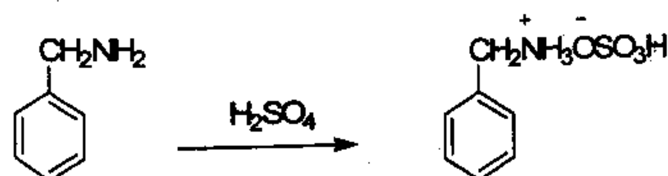


9.3. Xác định sản phẩm chính từ phương trình phản ứng giữa benzyl amine với các tác nhân sau đây:

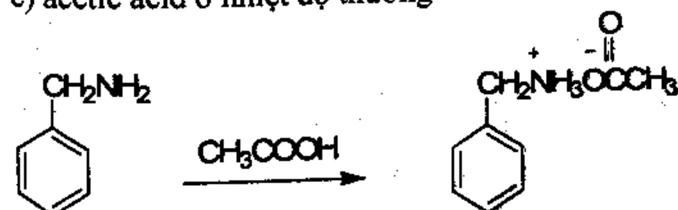
a) hydrogen bromide



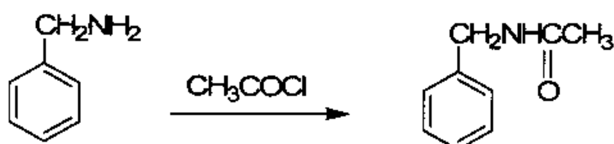
b) sulfuric acid



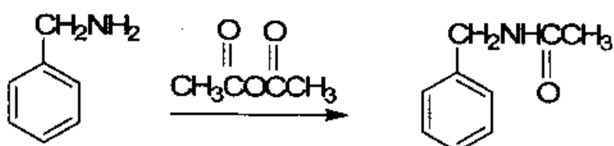
c) acetic acid ở nhiệt độ thường



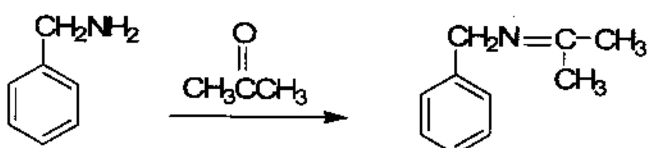
d) acetyl chloride



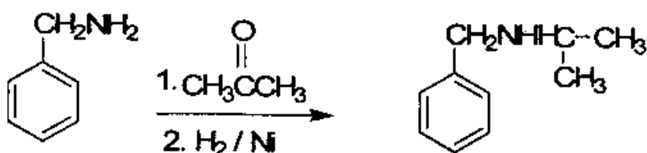
e) acetic anhydride



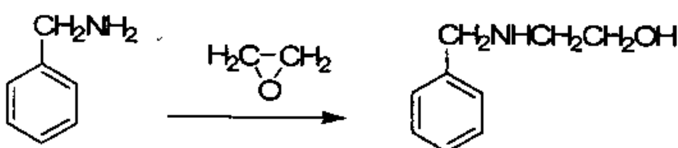
f) acetone



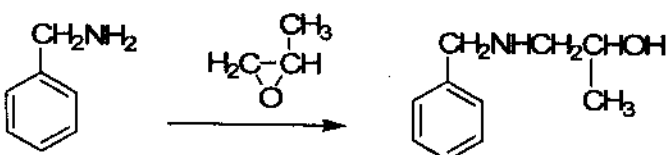
g) acetone, sau đó với hydrogen có mặt xúc tác nickel



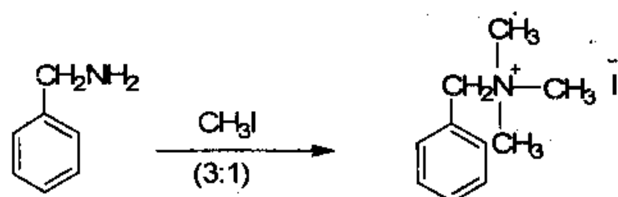
h) ethylene oxide



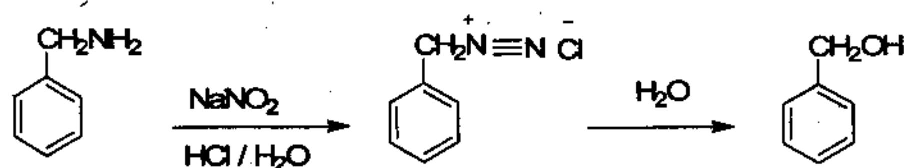
i) 1,2-epoxypropane



j) một lượng dư methyl iodide

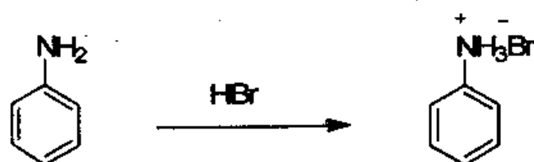


k) sodium nitrite và dung dịch hydrochloric acid loãng

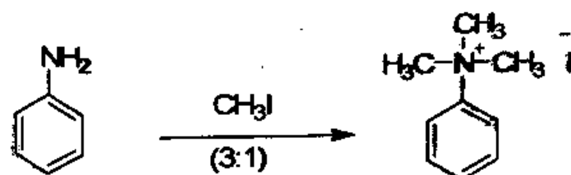


9.4. Xác định sản phẩm chính từ phương trình phản ứng giữa aniline với các tác nhân sau đây:

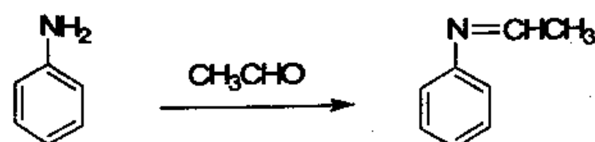
a) hydrogen bromide



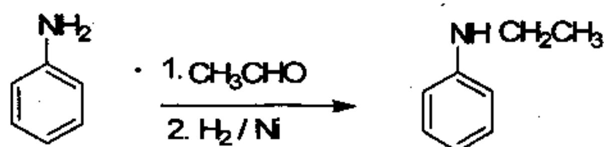
b) một lượng dư methyl iodide



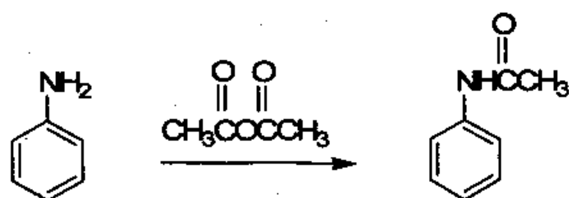
c) acetaldehyde



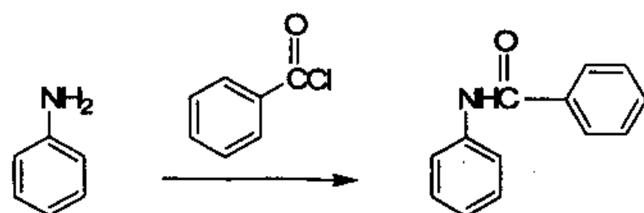
d) acetaldehyde và sau đó với hydrogen có mặt xúc tác nickel



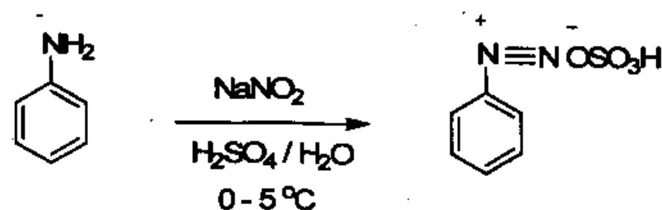
e) acetic anhydride



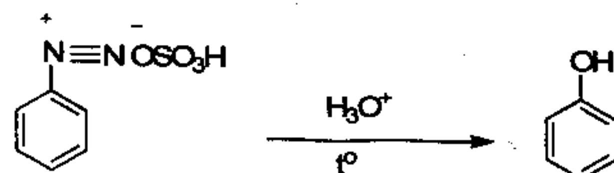
f) benzoyl chloride



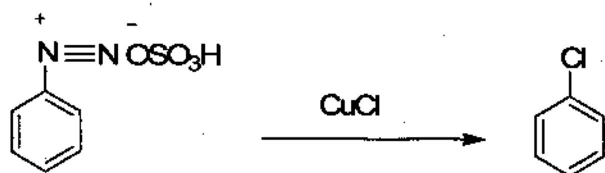
g) sodium nitrite, trong dung dịch sulfuric acid loãng, ở 0 – 5 °C



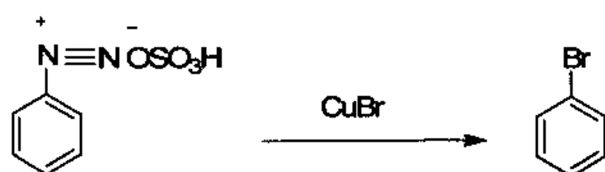
h) sản phẩm câu g) đun nóng với dung dịch acid loãng trong nước



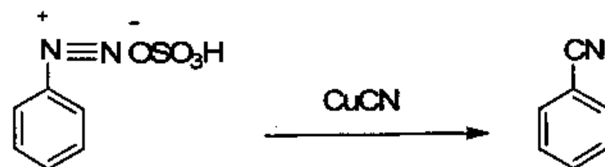
i) sản phẩm câu g) xử lý với copper (I) chloride



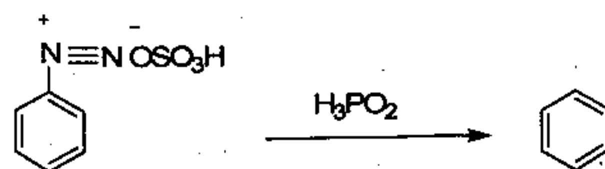
j) sản phẩm câu g) xử lý với copper (I) bromide



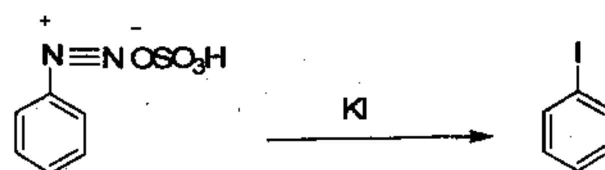
k) sản phẩm câu g) xử lý với copper (I) cyanide



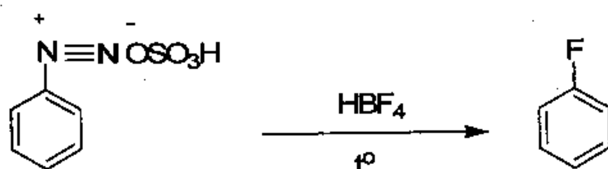
l) sản phẩm câu g) xử lý với hydrophosphorous acid



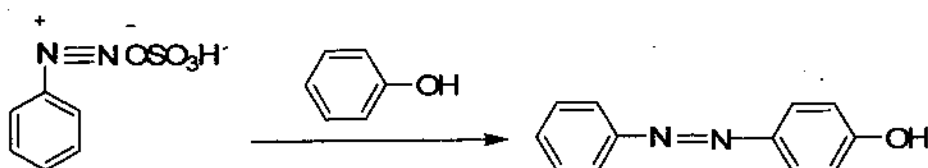
m) sản phẩm câu g) xử lý với potassium iodide



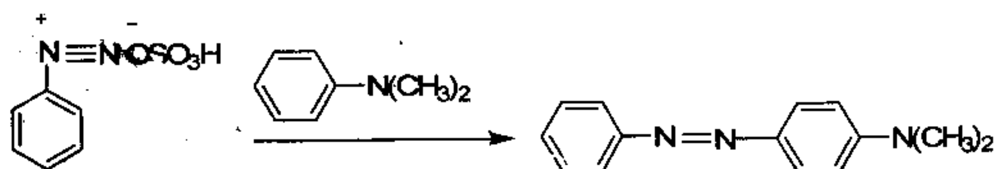
n) sản phẩm câu g) xử lý với fluoroboric acid



o) sản phẩm câu g) xử lý với phenol

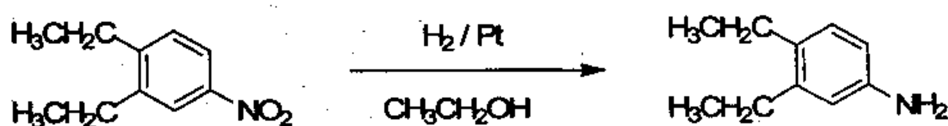


p) sản phẩm câu g) xử lý với *N,N*-dimethylaniline

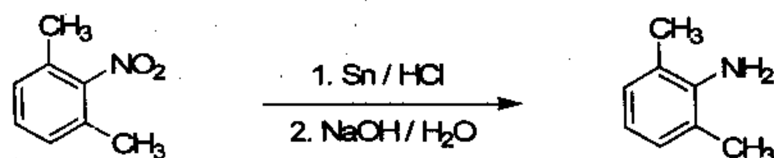


9.5. Hoàn thành các phản ứng sau đây:

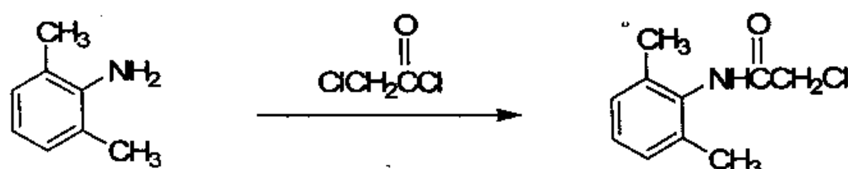
a)



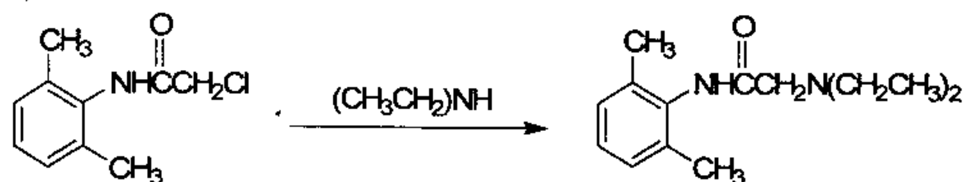
b)



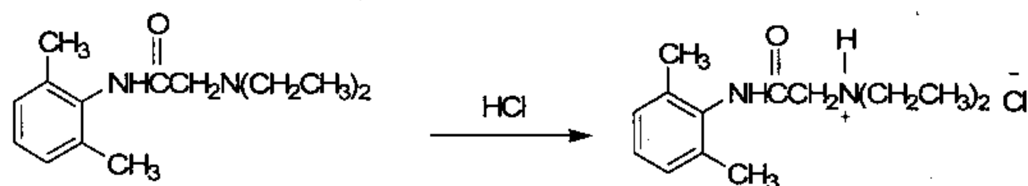
c)



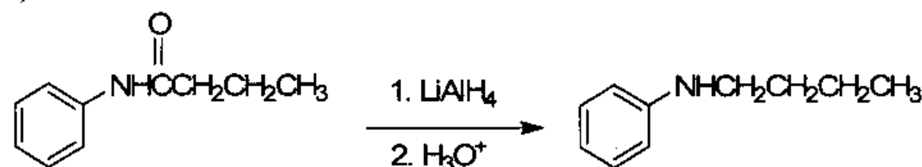
d)


CH3
O
NHCCH2Cl
CH3
(CH3CH2)NH
CH3
O
NHCCH2N(CH2CH3)2
CH3

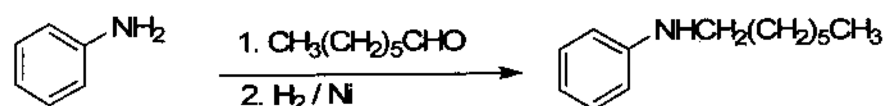
e)


CH3
O
NHCCH2N(CH2CH3)2
CH3
HCl
CH3
O
H
NHCCH2N(CH2CH3)2
Cl
CH3

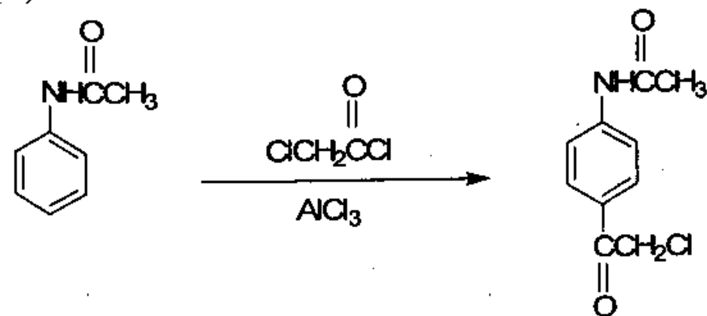
f)


O
NHCCH2CH2CH3
1. LiAlH4
2. H3O+
NHCH2CH2CH2CH3

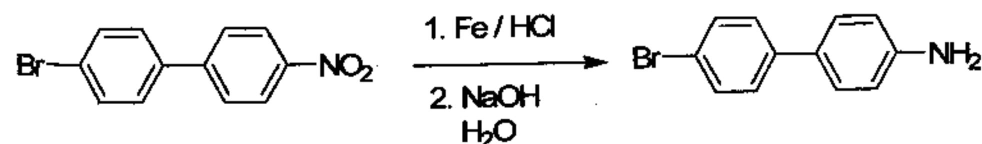
g)


NH2
1. CH3(CH2)5CHO
2. H2 / Ni
NHCH2(CH2)5CH3

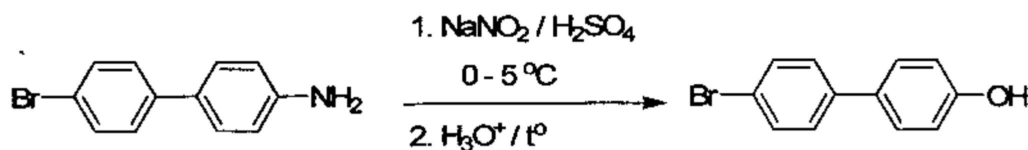
h)


O
NHCCH3
O
ClCH2CCl
AlCl3
O
NHCCH3
CCH2Cl
O

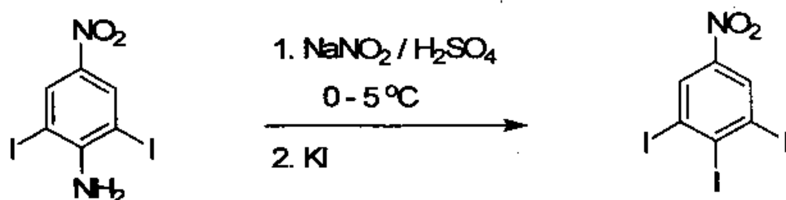
i)


Br
NO2
1. Fe / HCl
2. NaOH
H2O
Br
NH2

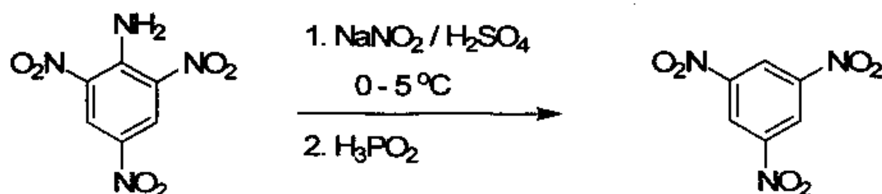
j)


Br
NH2
1. NaNO2 / H2SO4
0 - 5 °C
2. H3O+ / t°
Br
OH

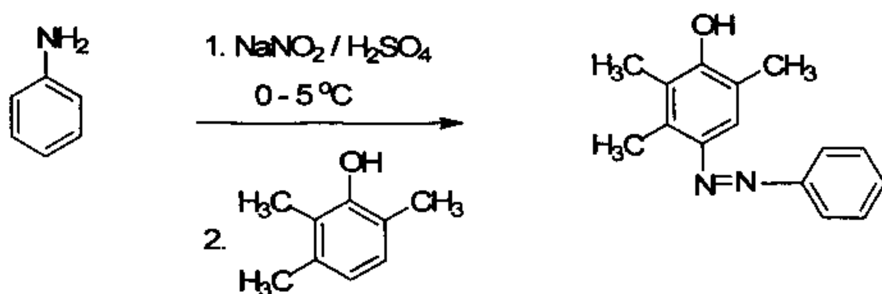
k)


NO2
I
I
NH2
1. NaNO2 / H2SO4
0 - 5 °C
2. KI
NO2
I
I
I

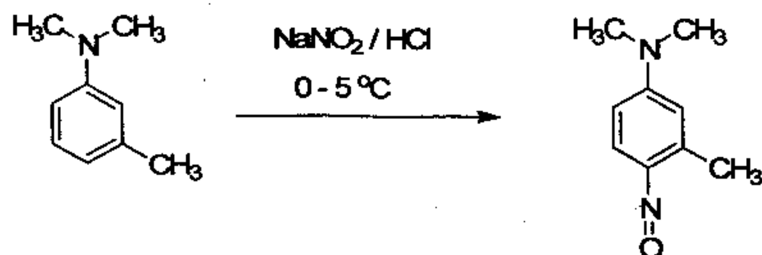
l)


NH2
O2N
NO2
NO2
1. NaNO2 / H2SO4
0 - 5 °C
2. H3PO2
O2N
NO2
NO2

m)

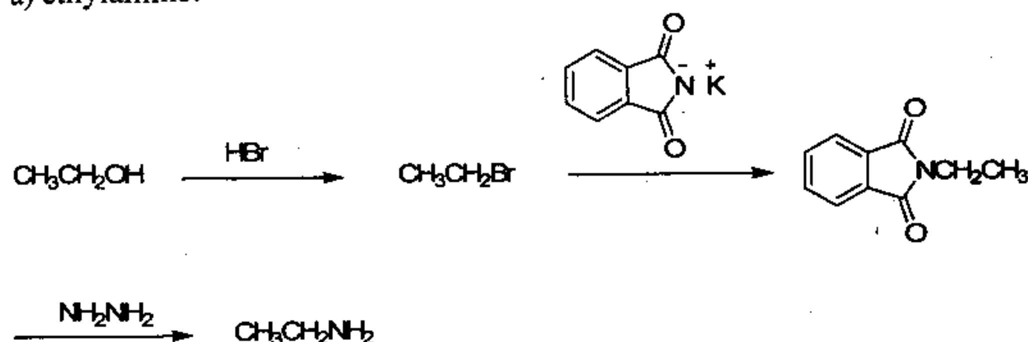

NH2
1. NaNO2 / H2SO4
0 - 5 °C
2.
OH
H3C
CH3
H3C
OH
H3C
CH3
H3C
N=N

n)

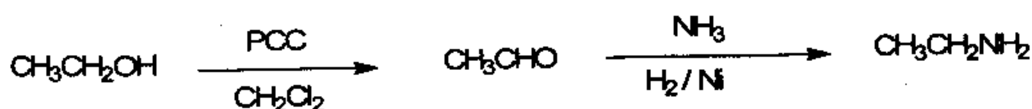

H3C
N
CH3
CH3
NaNO2 / HCl
0 - 5 °C
H3C
N
CH3
CH3
N
O

9.6. Đề xuất quy trình điều chế các chất sau đây, chỉ sử dụng ethanol làm nguồn cung cấp carbon, cùng với các tác nhân hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

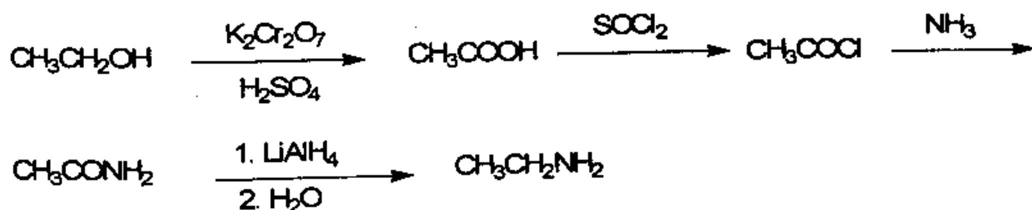
a) ethylamine:



Hoặc



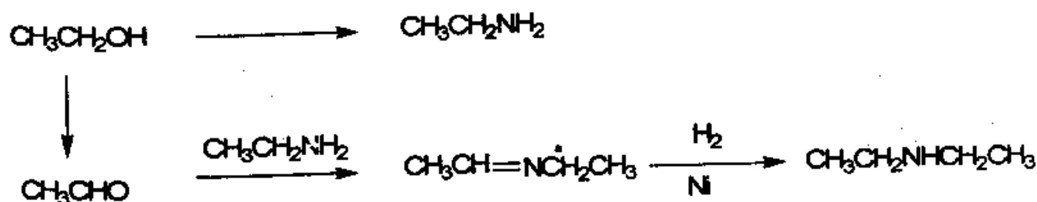
Hoặc



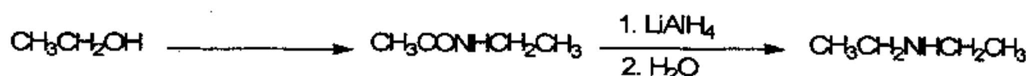
b) *N*-ethylacetamide:



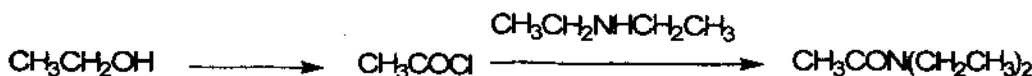
c) diethylamine:



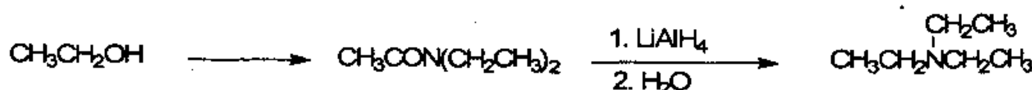
Hoặc



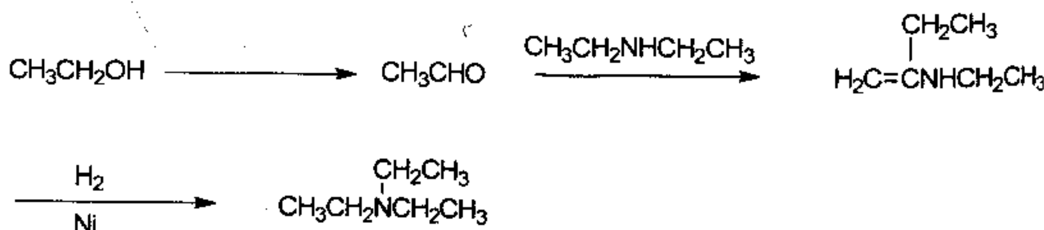
d) *N,N*-diethylacetamide:



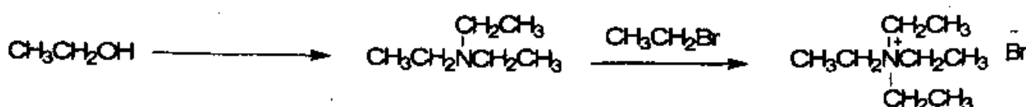
e) triethylamine:



Hoặc

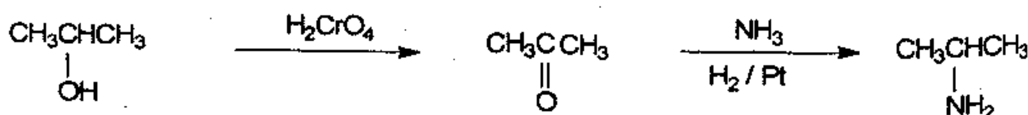


f) tetraethylammonium bromide:



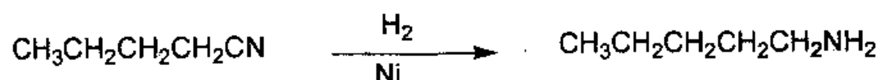
9.7. Viết các phương trình phản ứng điều chế các hợp chất sau đây từ benzene, toluene và các hợp chất alcohol chứa bốn hay ít hơn bốn nguyên tử carbon, cùng với các tác nhân hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

a) isopropylamine

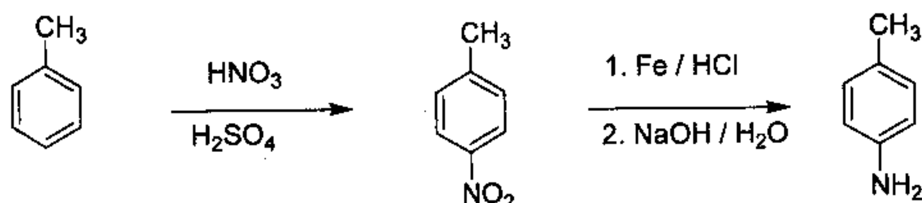


b) *n*-pentylamine

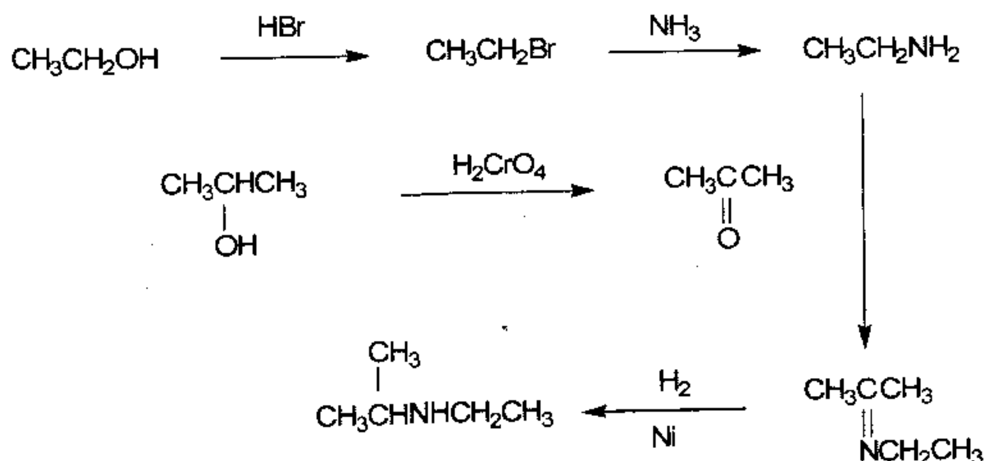




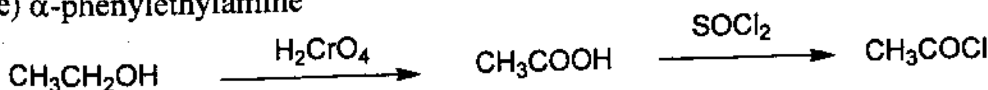
c) *p*-toluidine

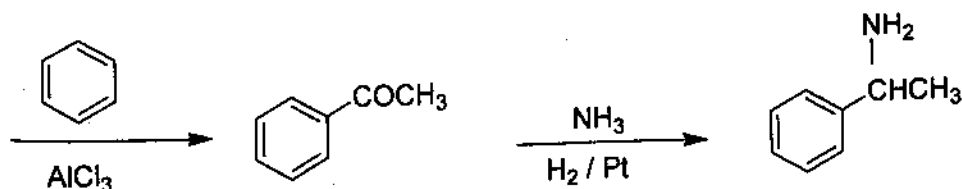


d) ethylisopropylamine

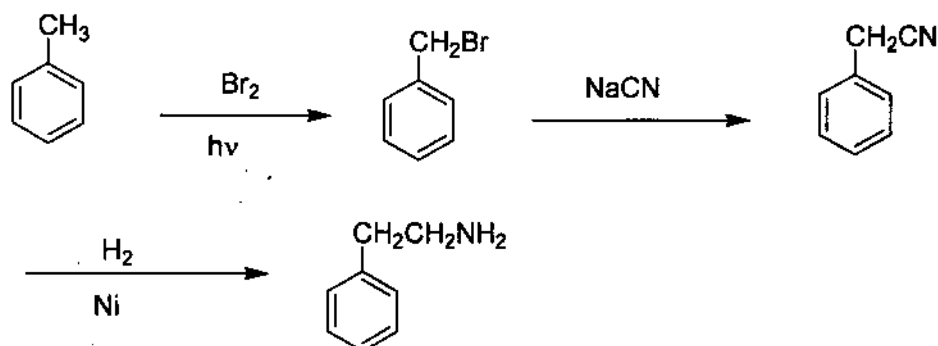


e) α-phenylethylamine

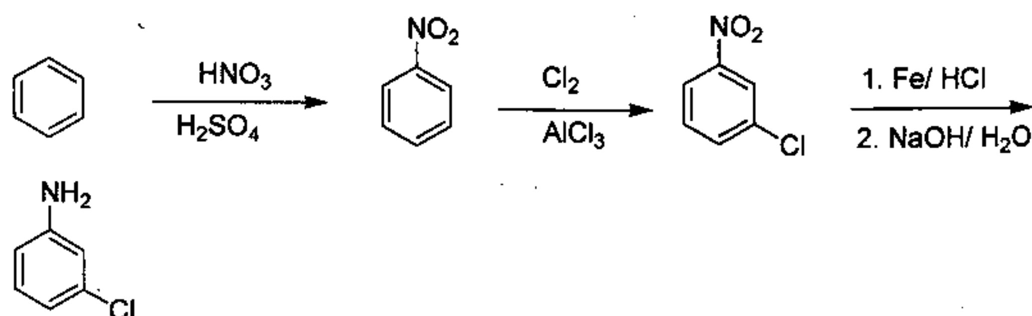




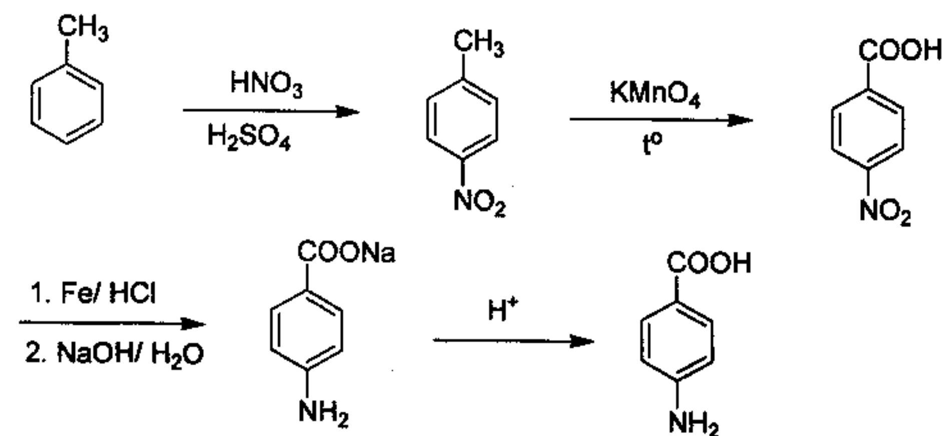
f) β-phenylethylamine



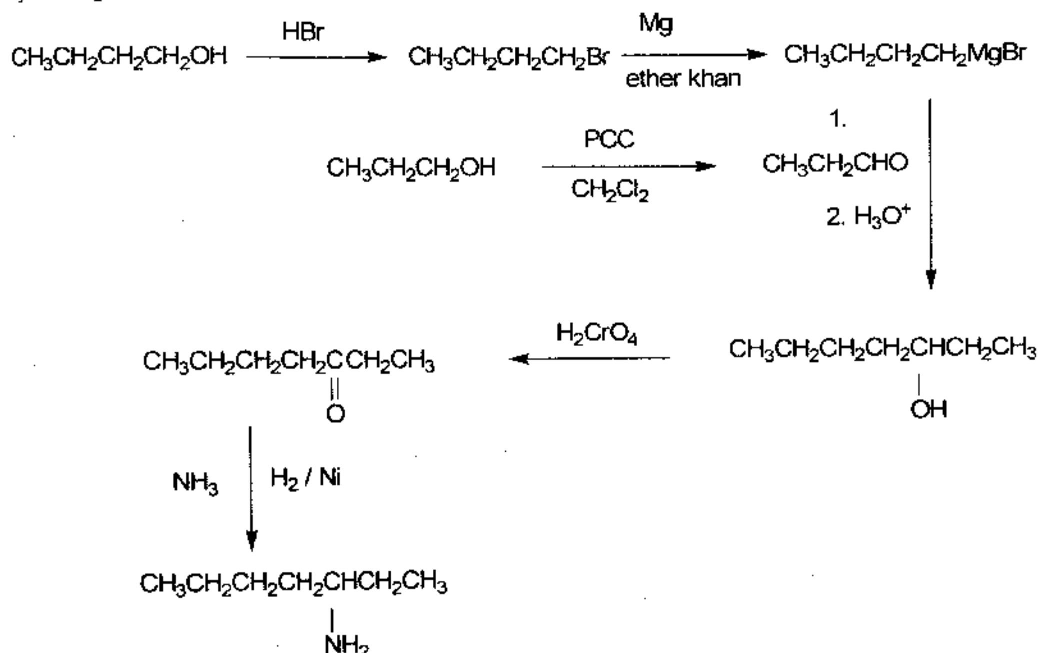
g) *m*-chloroaniline



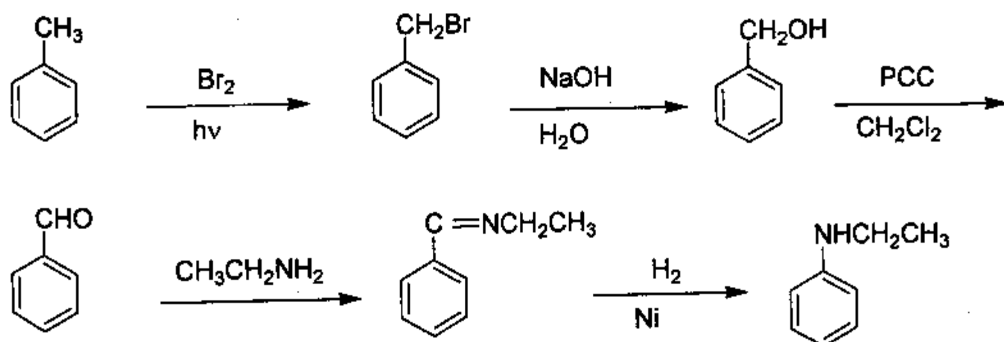
h) *p*-aminobenzoic acid



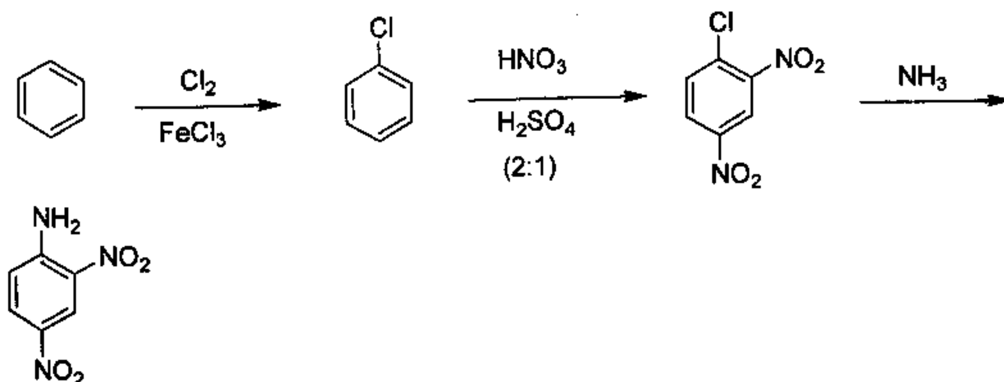
i) 3-heptanamine



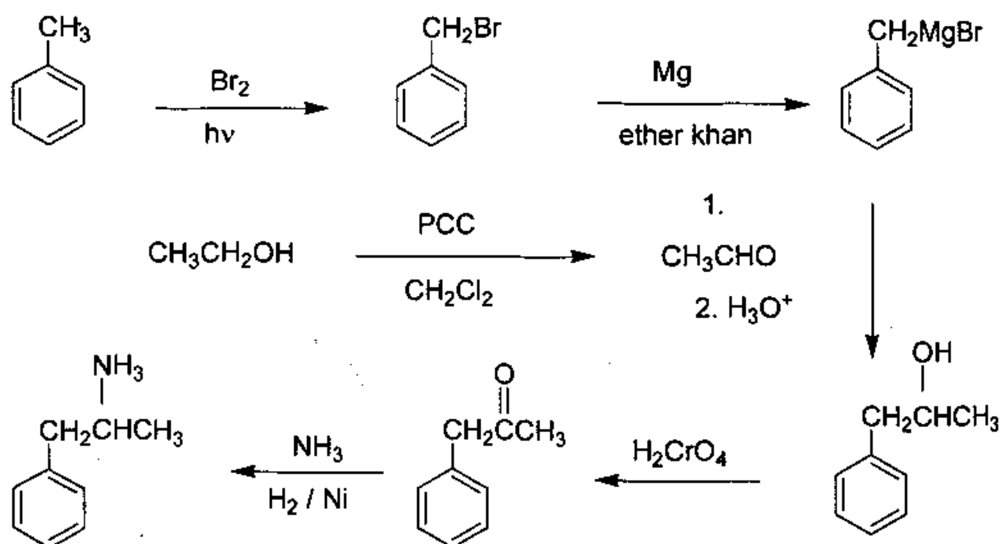
j) *N*-ethylaniline



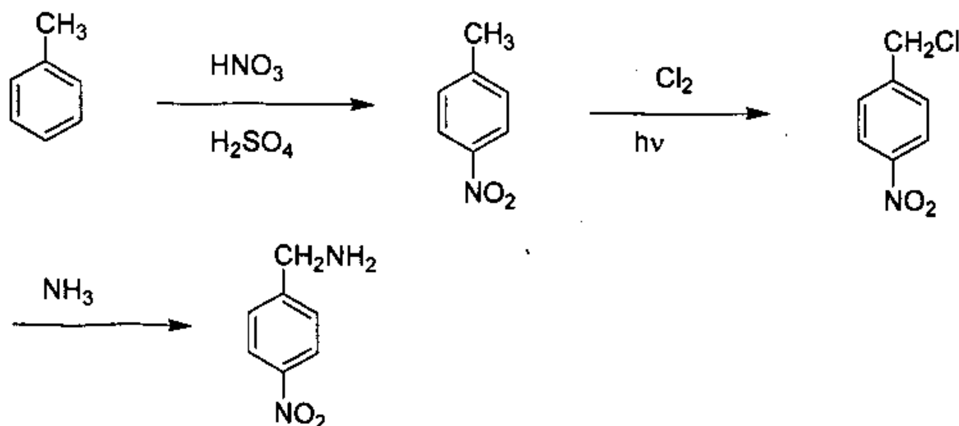
k) 2,4-dinitroaniline



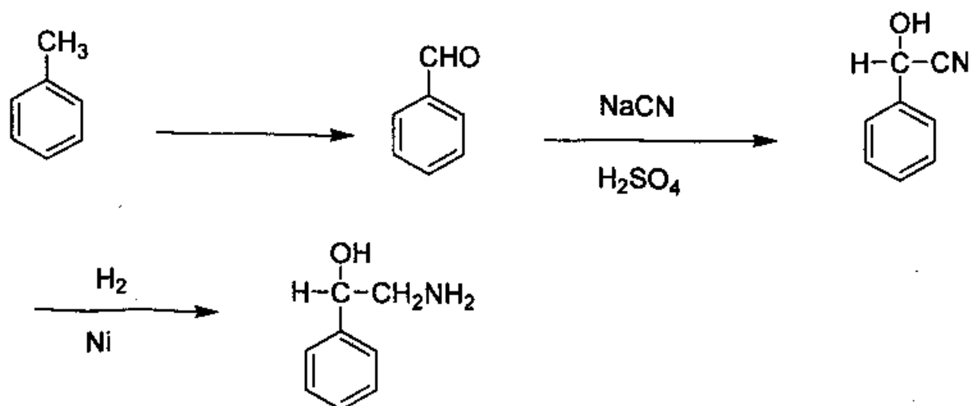
l) 1-phenyl-2-propanamine



m) *p*-nitrobenzylamine

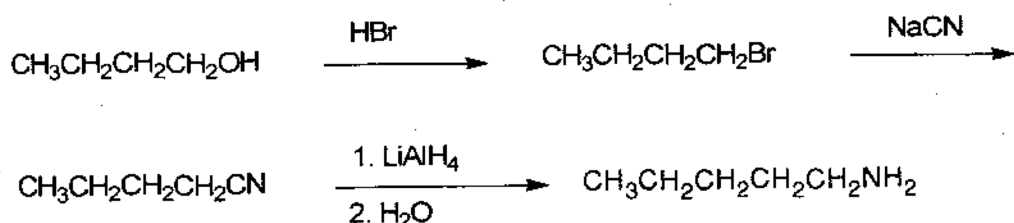


n) 2-amino-1-phenylethanol

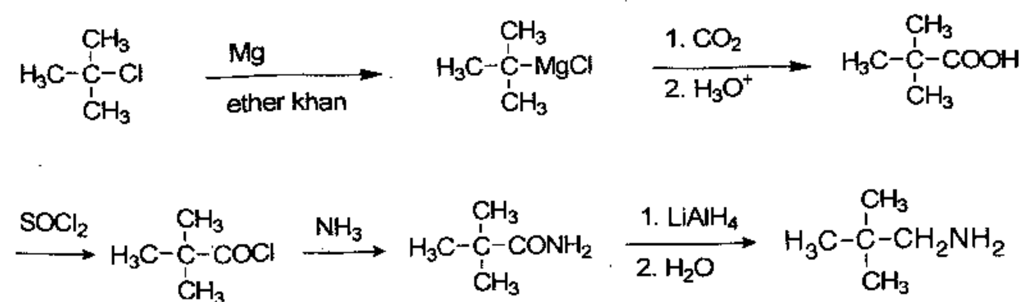


9.8. Thực hiện các quá trình chuyển hóa sau đây, sử dụng thêm các hóa chất hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

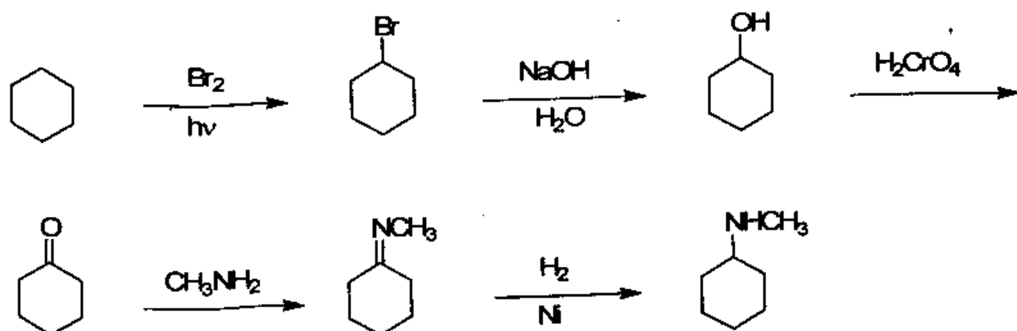
a) 1-butanol thành 1-pentanamine



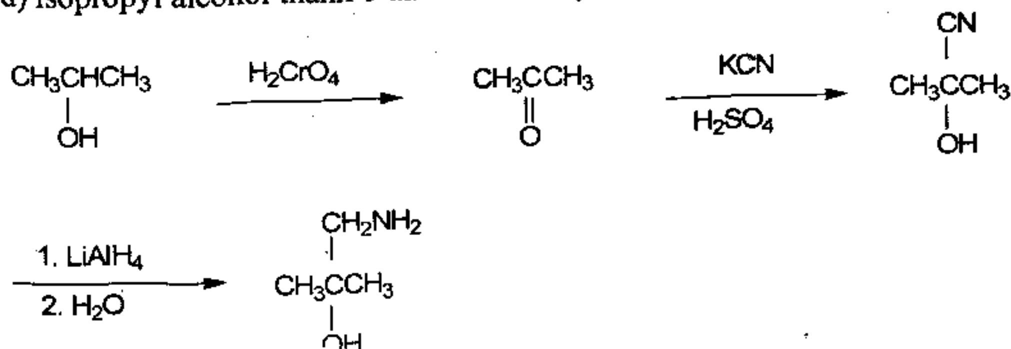
b) *tert*-butyl chloride thành 2,2-dimethyl-1-propanamine



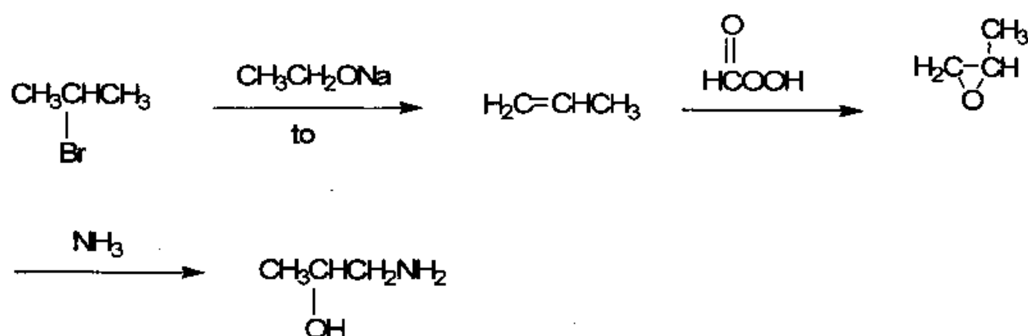
c) cyclohexane thành *N*-methylcyclohexylamine



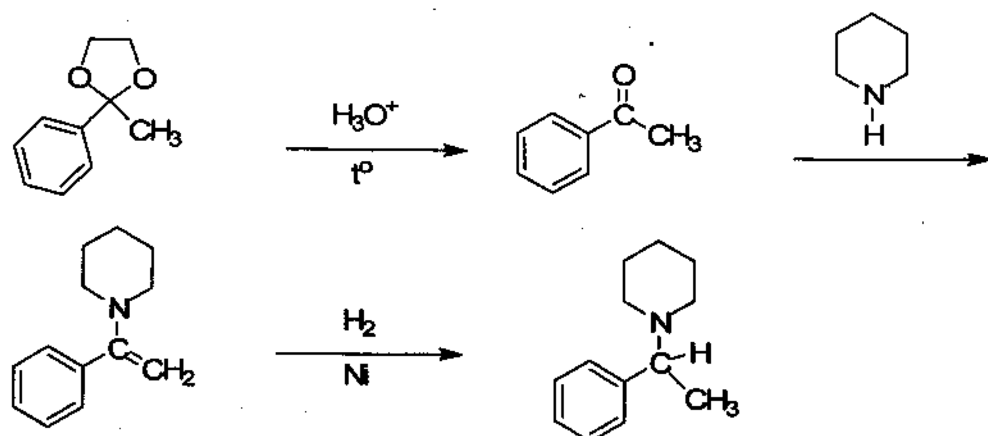
d) isopropyl alcohol thành 1-amino-2-methyl-2-propanol



e) isopropyl bromide thành 1-amino-2-propanol

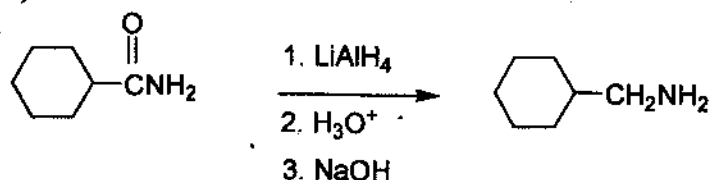


f) 2-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolane thành *N*-(1-phenylethyl)piperidine

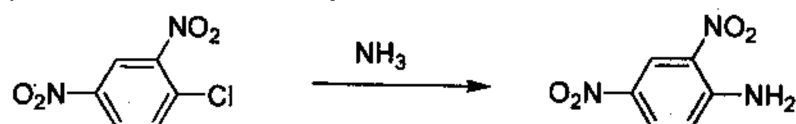


9.9. Các tác nhân nào nên được sử dụng để thực hiện các chuyển hóa sau đây:

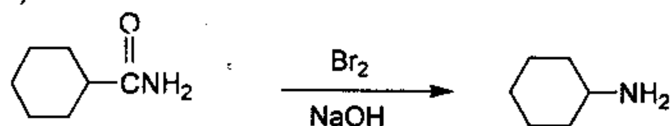
a)



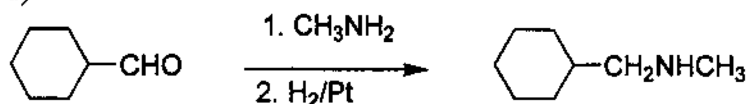
b)



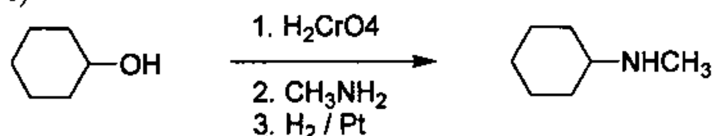
c)



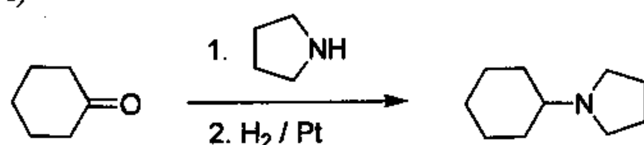
d)



e)

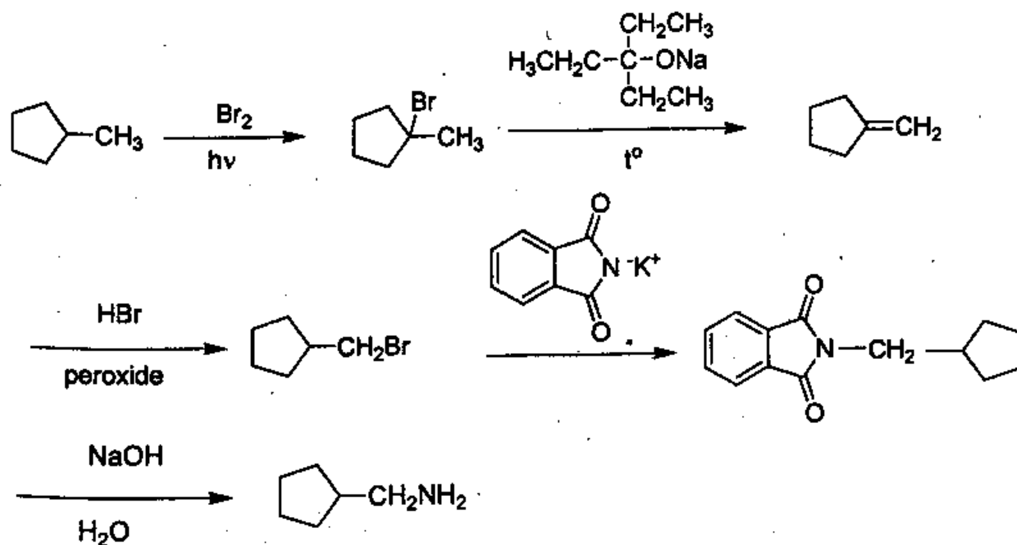


f)

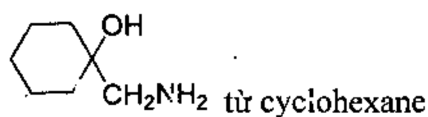


9.10. Trình bày phương pháp điều chế các hợp chất sau đây từ các nguyên liệu ban đầu đã cho, sử dụng thêm các tác nhân hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

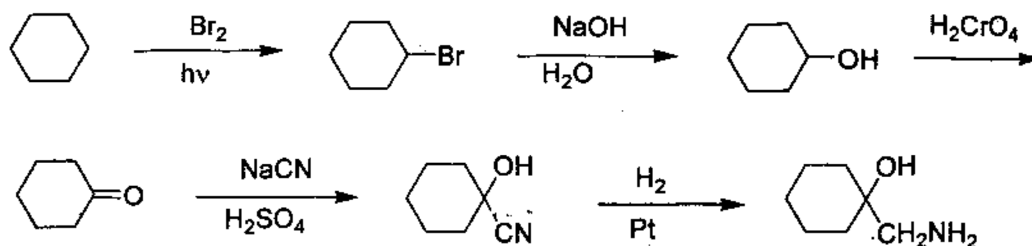
a) CH_2NH_2 từ methylcyclopentane



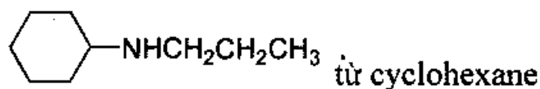
b)



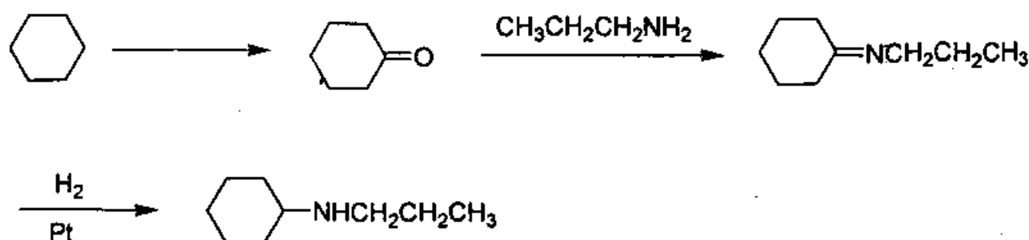
từ cyclohexane



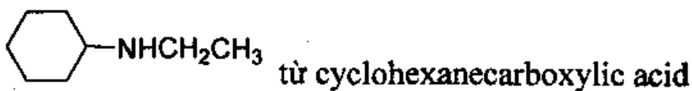
c)



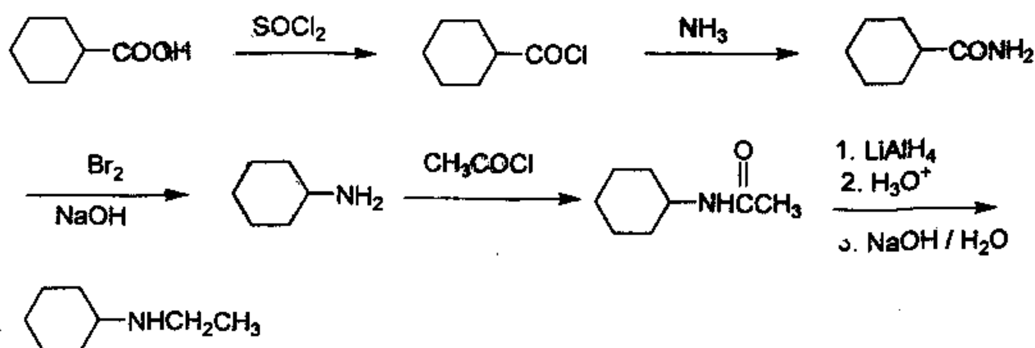
từ cyclohexane



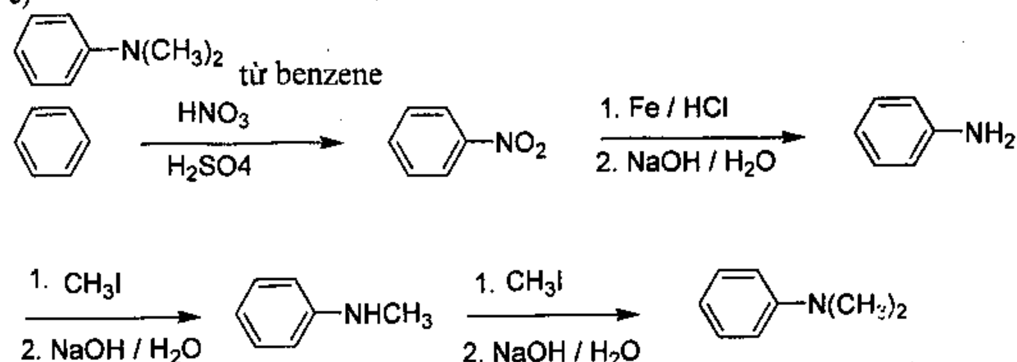
d)



từ cyclohexanecarboxylic acid

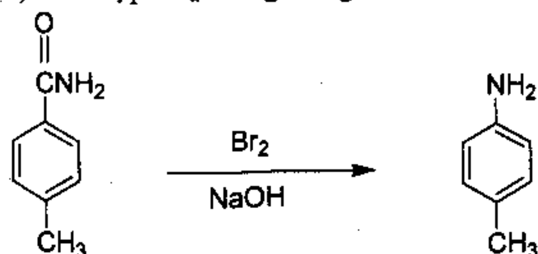


e)

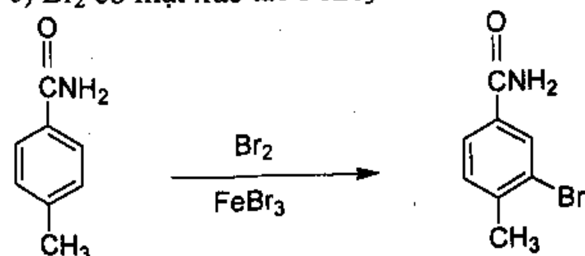


9.11. Xác định sản phẩm chính hình thành khi xử lý *p*-methylbenzamide với các tác nhân sau đây:

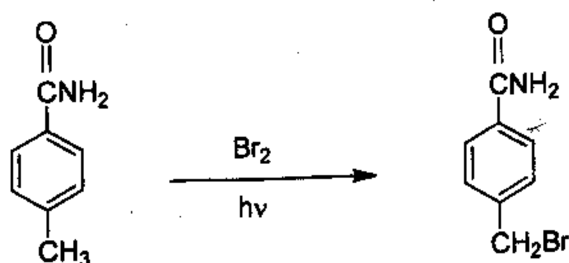
a) hỗn hợp Br_2 trong dung dịch NaOH đặc



b) Br_2 có mặt xúc tác $FeBr_3$



c) Br_2 có mặt ánh sáng tử ngoại

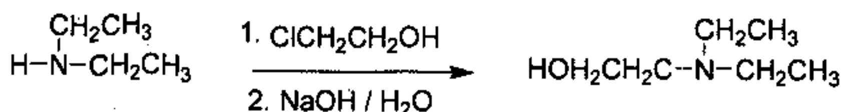


d) Br_2 trong dung môi CCl_4 và thực hiện trong bóng tối

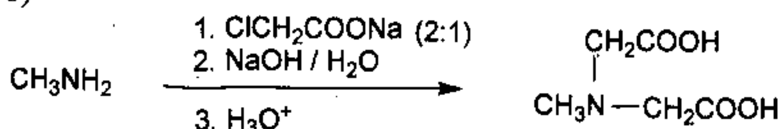
- Phản ứng trong trường hợp này hầu như không xảy ra.

9.12. Hoàn thành các phản ứng sau đây:

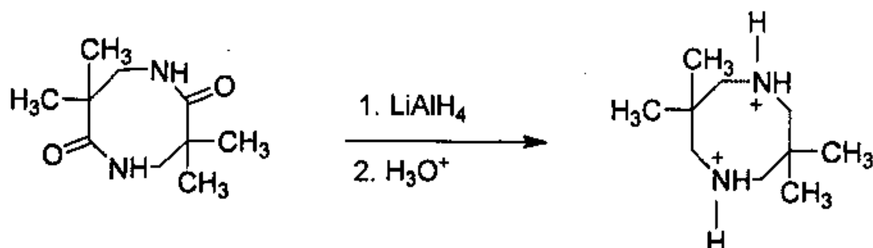
a)



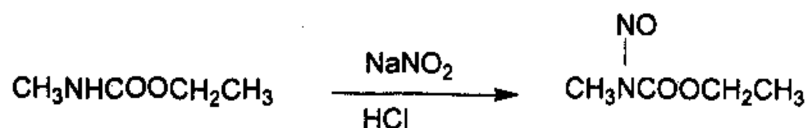
b)



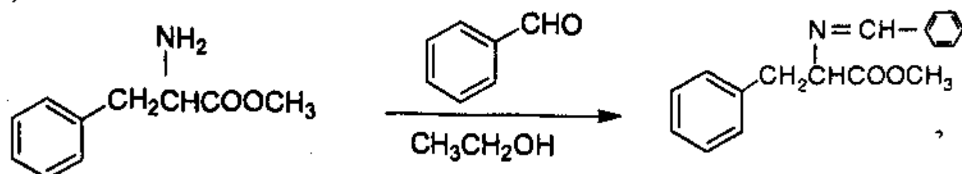
c)



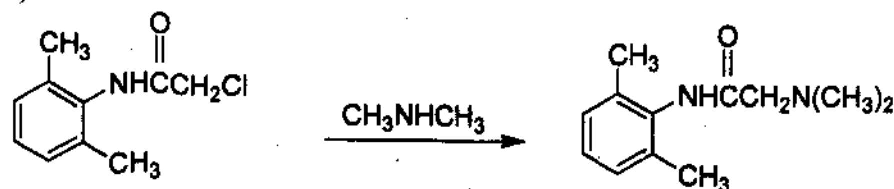
d)



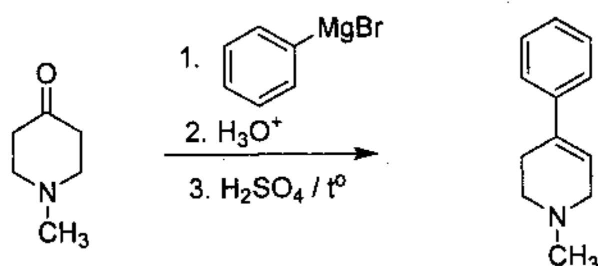
e)



f)

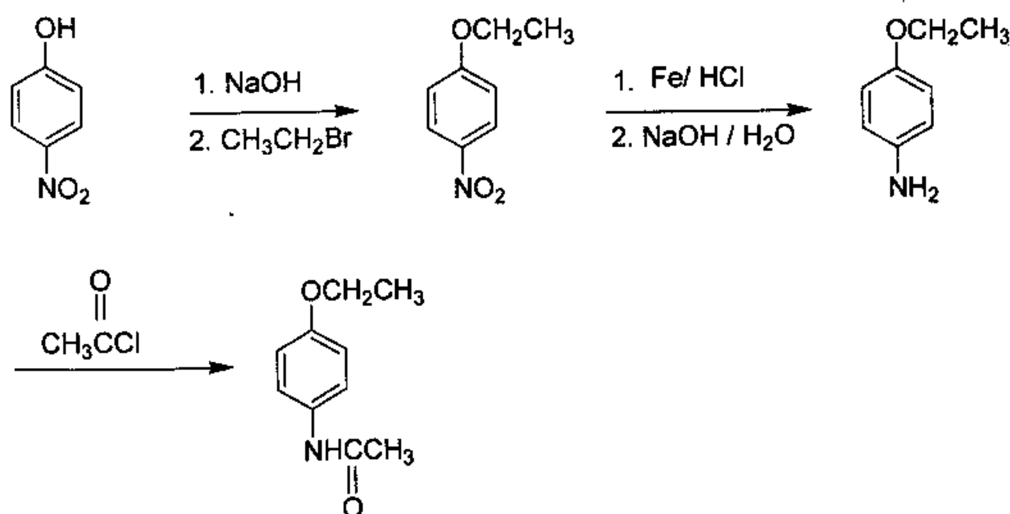


g)

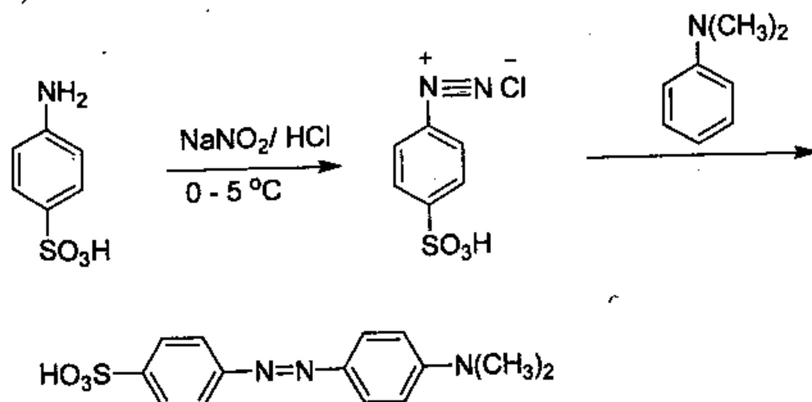


9.13. Viết các phương trình phản ứng thực hiện các chuyển hóa sau đây, sử dụng thêm các hóa chất hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

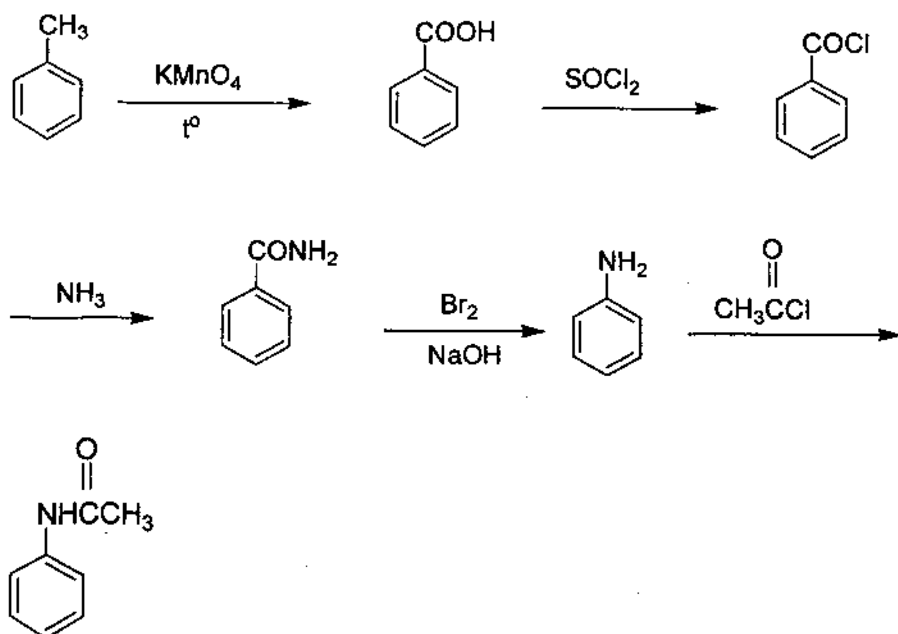
a)



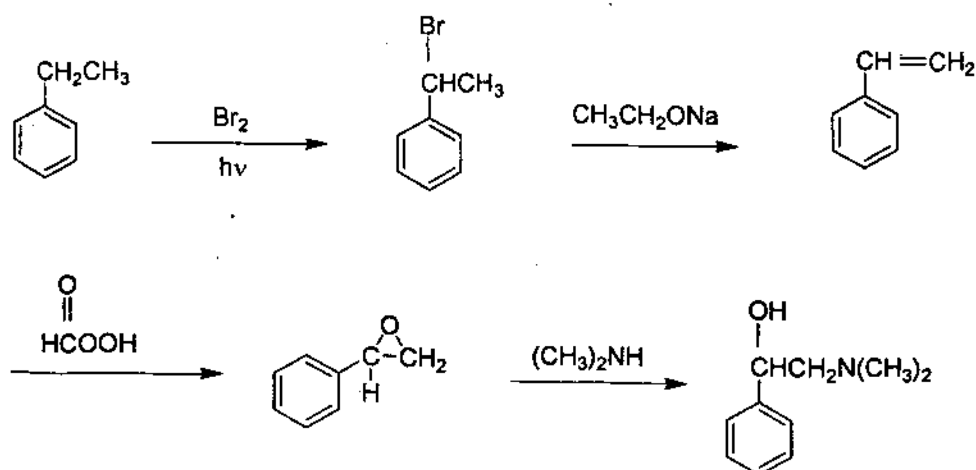
b)



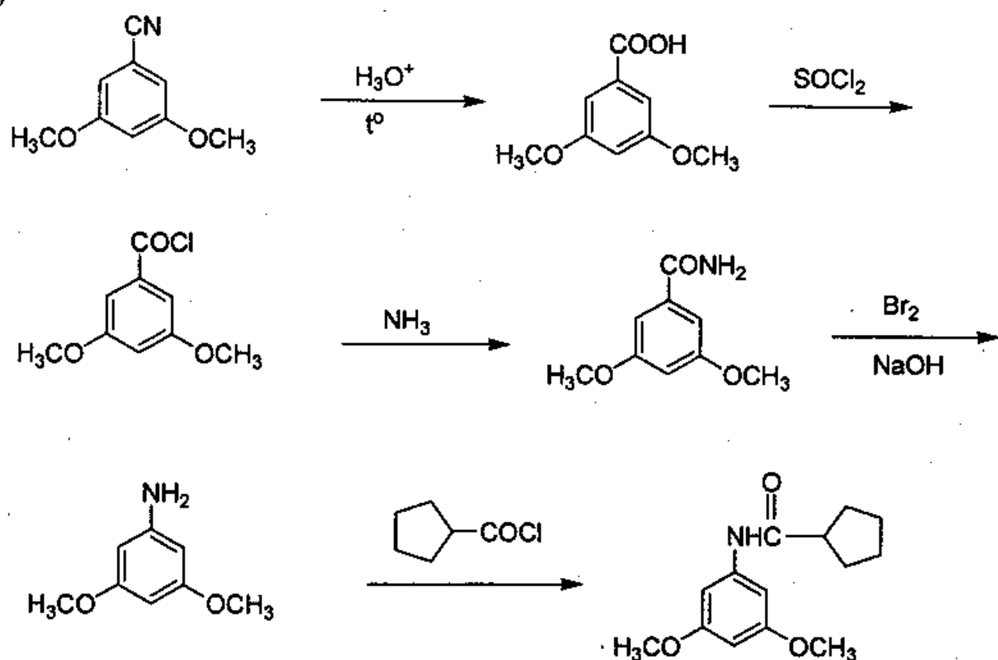
c)


CH3
KMnO4
t°
COOH
SOCl2
COCl
NH3
CONH2
Br2
NaOH
NH2
O
CH3CCl
O
NHCCH3

d)

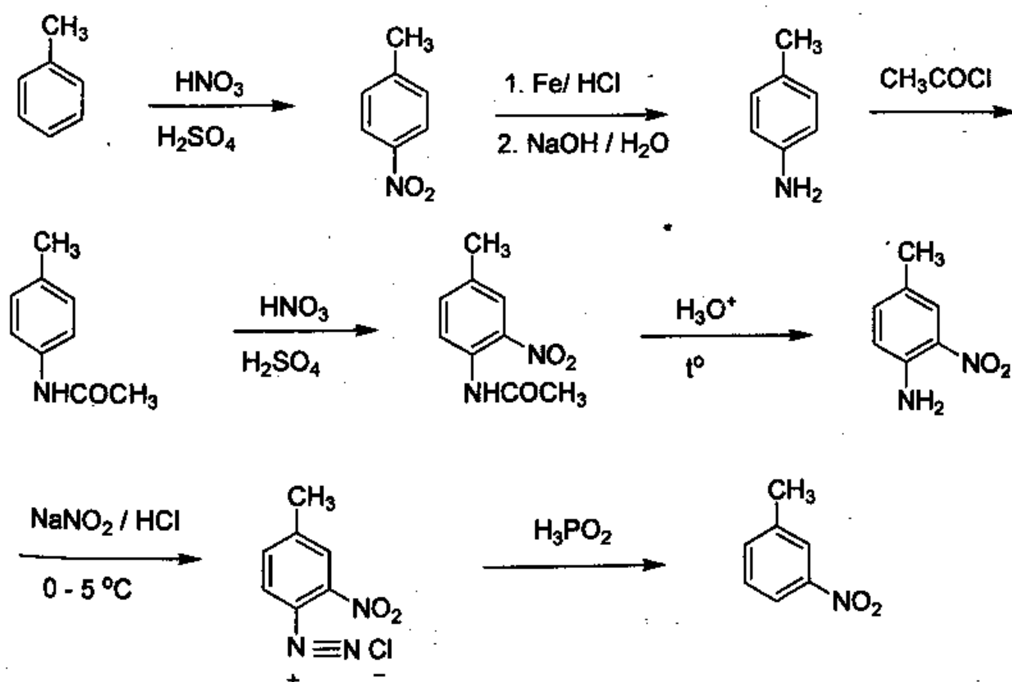

CH2CH3
Br2
hν
Br
CHCH3
CH3CH2ONa
CH =CH2
O
HCOOH
O
C-CH2
H
(CH3)2NH
OH
CHCH2N(CH3)2

e)

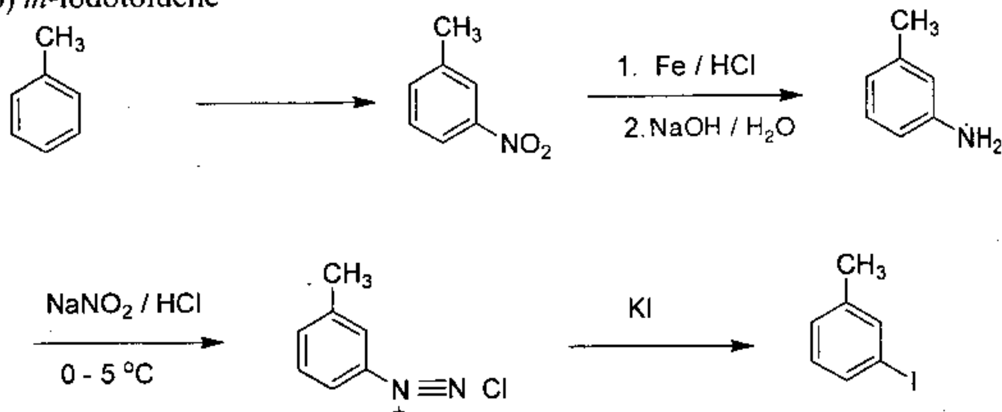


9.14. Từ benzene hoặc toluene, cùng với các hóa chất hữu cơ và vô cơ tự chọn khác, hãy điều chế các chất sau đây:

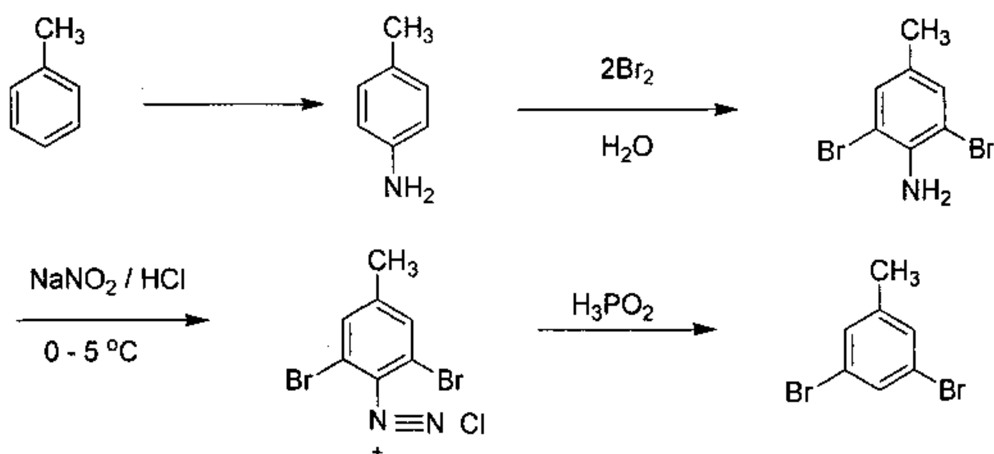
a) *m*-nitrotoluene



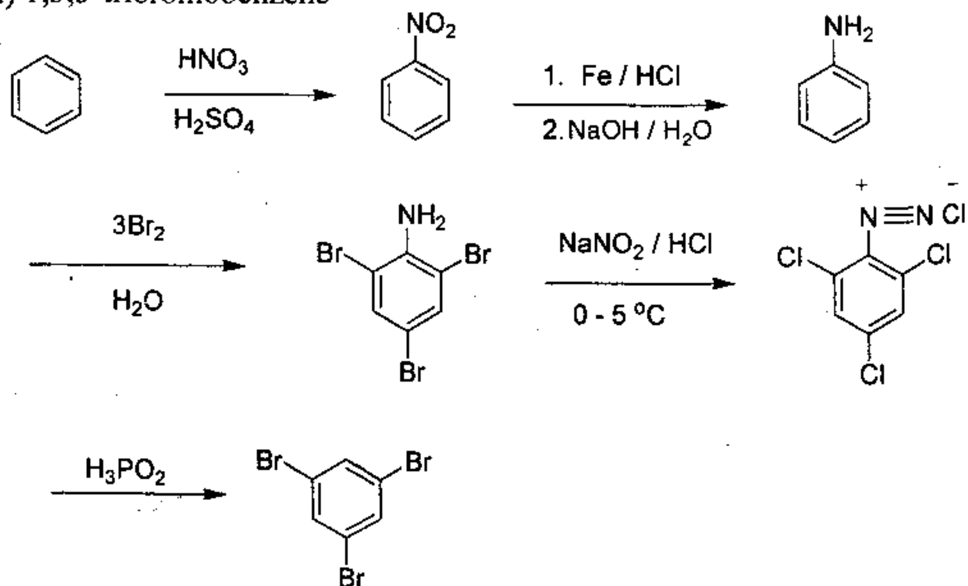
b) *m*-iodotoluene



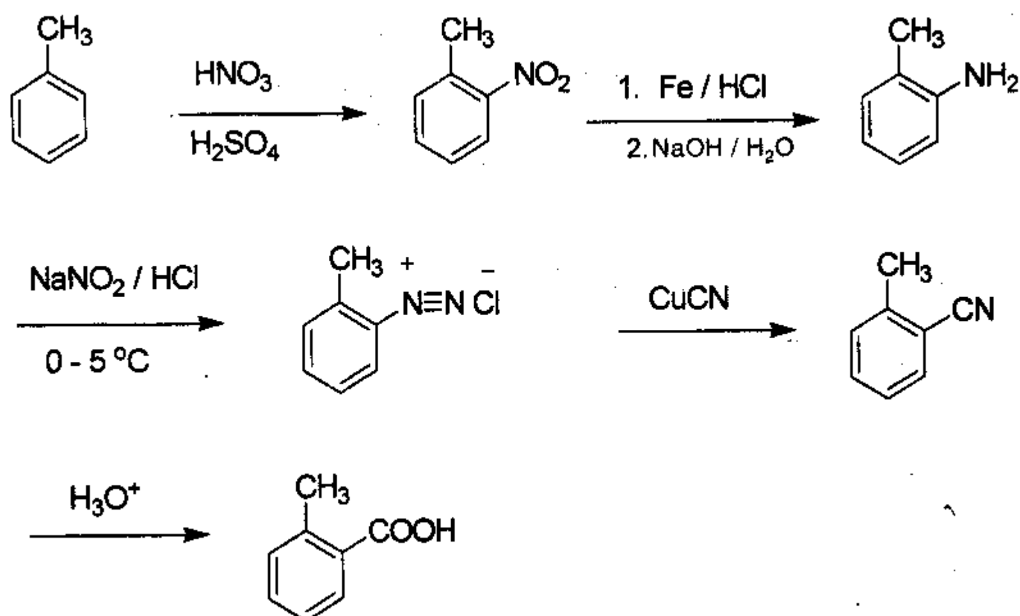
c) 3,5-dibromotoluene



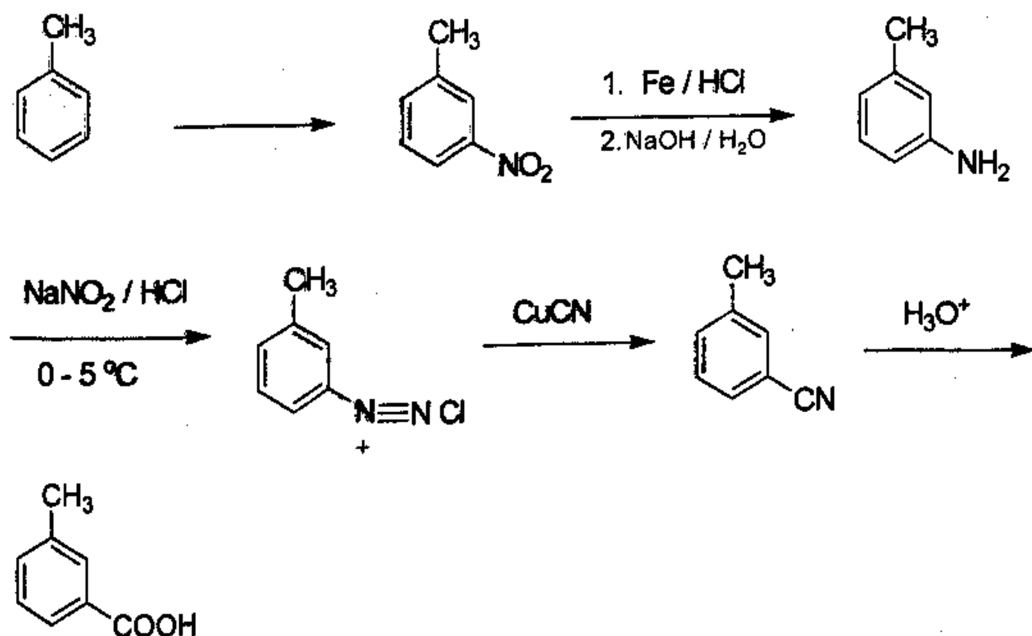
d) 1,3,5-tribromobenzene



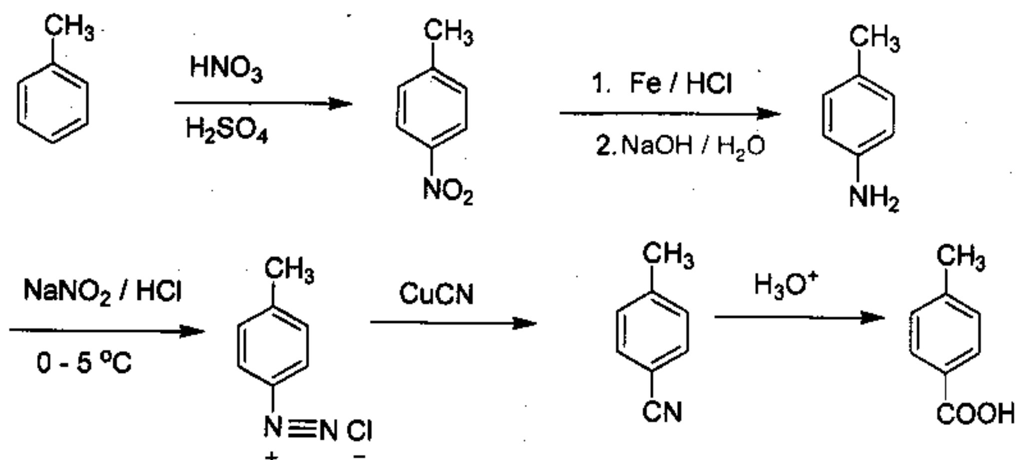
e) *o*-toluic acid



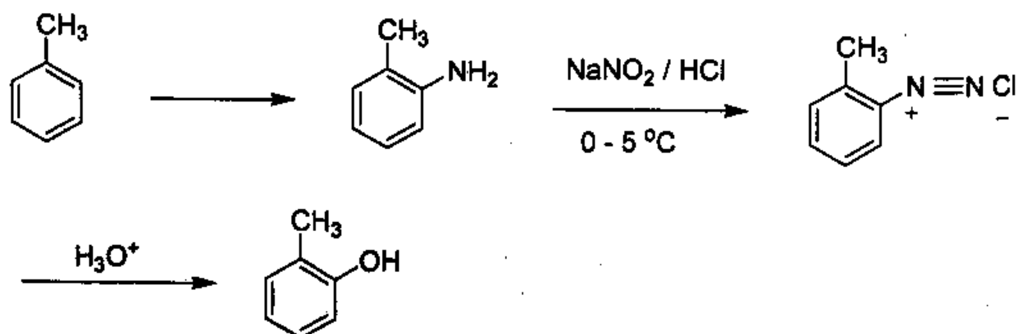
f) *m*-toluic acid



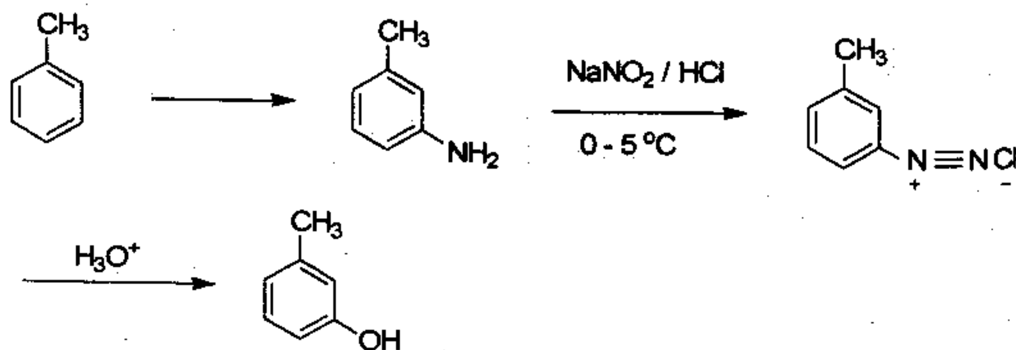
g) *p*-toluic acid



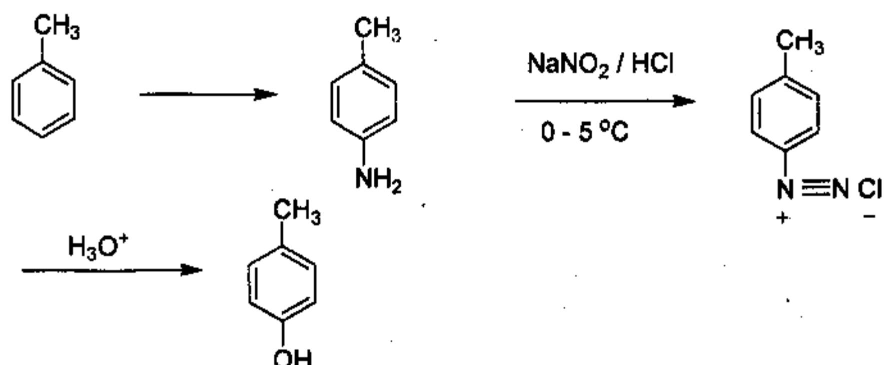
h) *o*-cresol



i) *m*-cresol

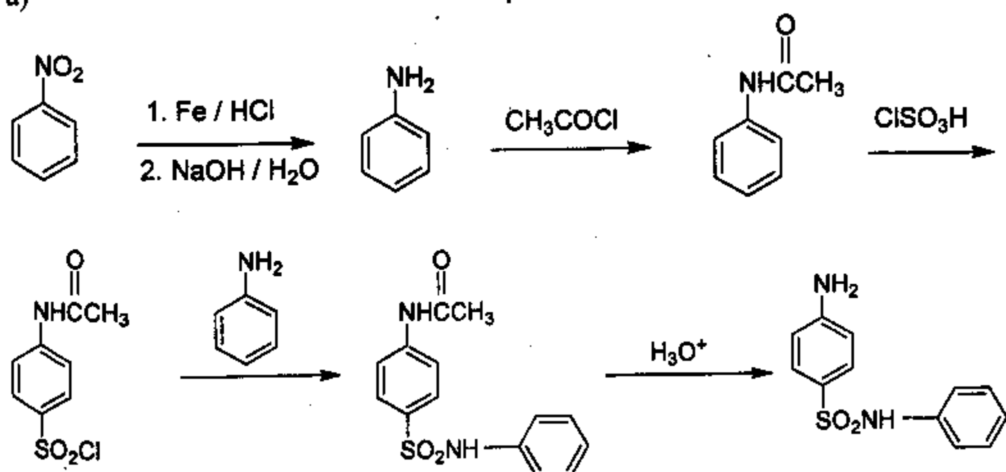


j) *p*-cresol

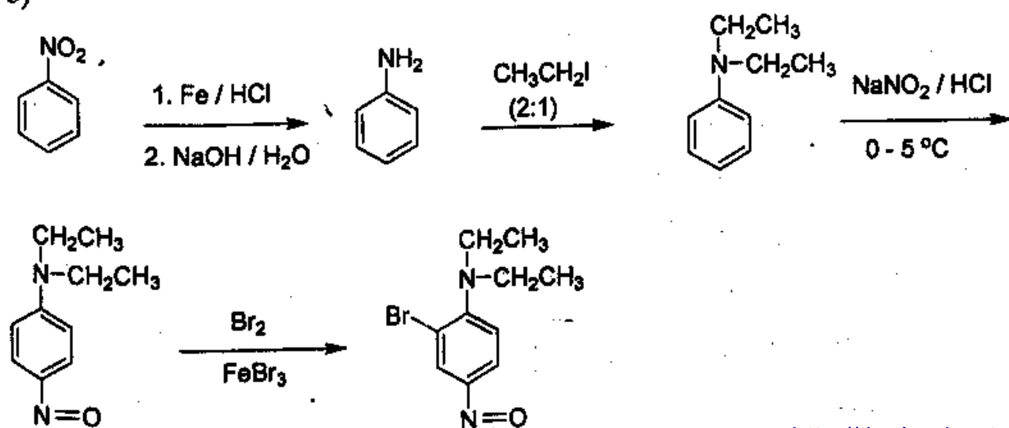


9.15. Viết các phương trình phản ứng thực hiện các chuyển hóa sau đây, sử dụng thêm các hóa chất hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

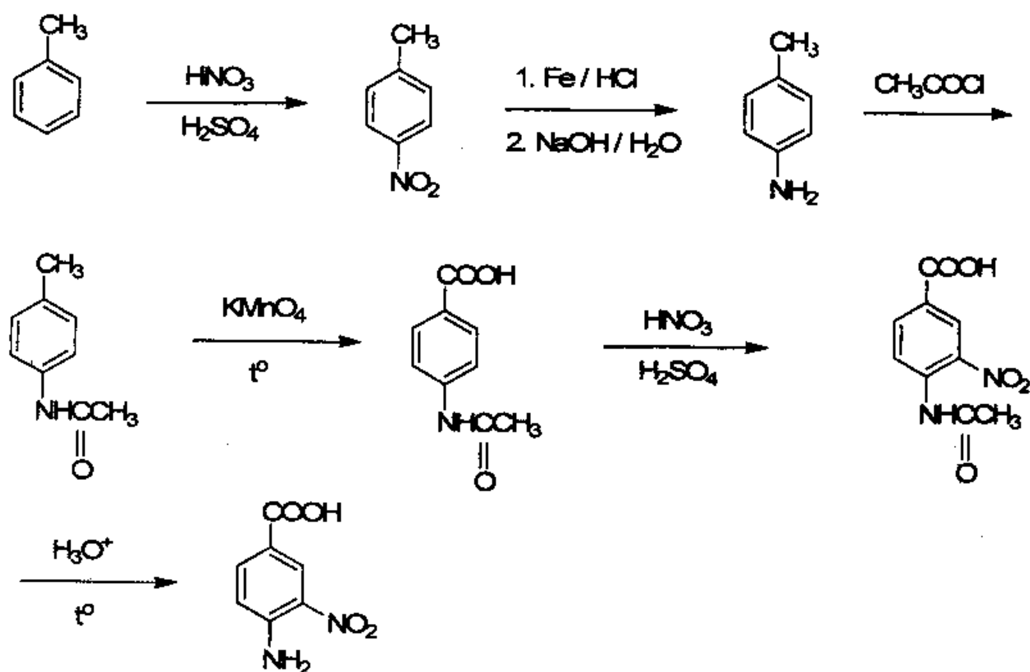
a)



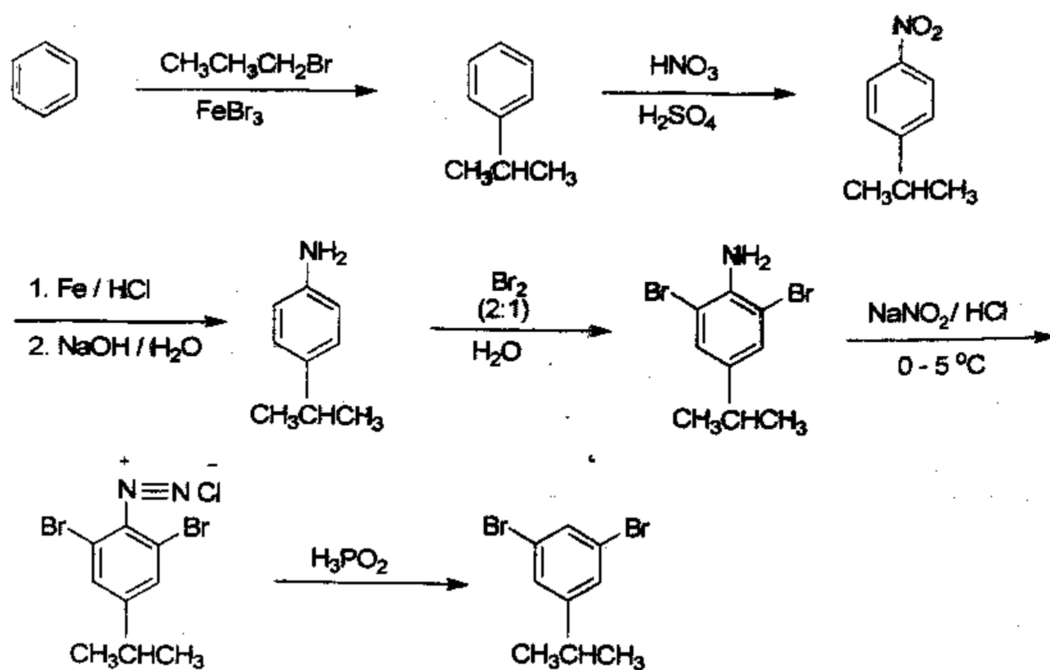
b)



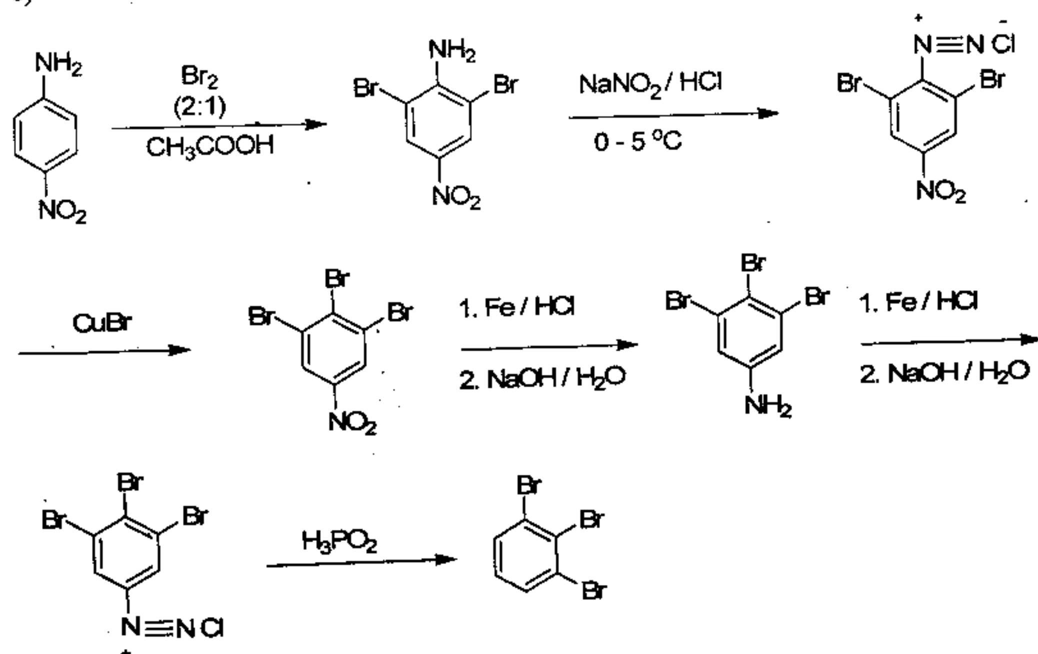
c)


CH3
HNO3
H2SO4
CH3
NO2
1. Fe / HCl
2. NaOH / H2O
CH3
NH2
CH3COCl
CH3
NHCCH3
O
KMnO4
t°
COOH
NHCCH3
O
HNO3
H2SO4
COOH
NO2
NHCCH3
O
H3O+
t°
COOH
NO2
NH2

d)

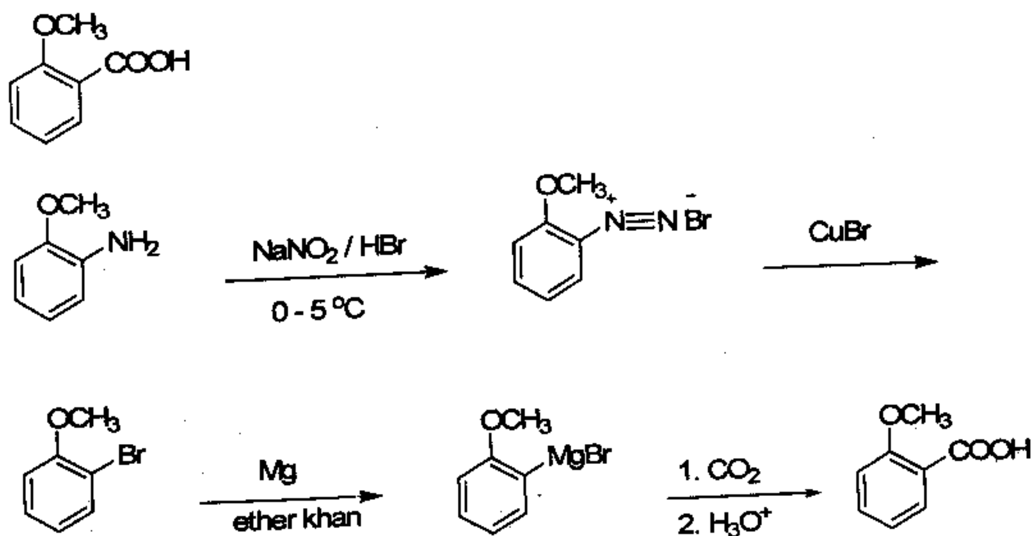

CH3CH3CH2Br
FeBr3
CH3CHCH3
HNO3
H2SO4
NO2
CH3CHCH3
1. Fe / HCl
2. NaOH / H2O
NH2
CH3CHCH3
Br2
(2:1)
H2O
NH2
Br
Br
CH3CHCH3
NaNO2/ HCl
0 - 5 °C
N≡N Cl
Br
Br
CH3CHCH3
H3PO2
Br
Br
CH3CHCH3

e)

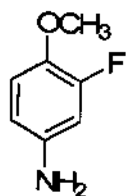


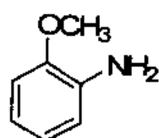
9.16. Trình bày các phương trình phản ứng điều chế các chất sau đây từ *o*-methoxyaniline:

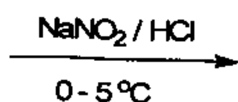
a)

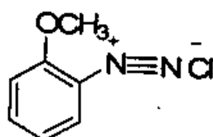


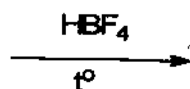
b)

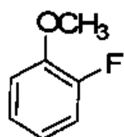


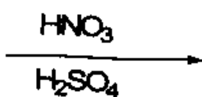


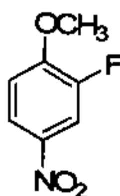

NaNO2 / HCl
0 - 5 °C

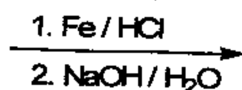


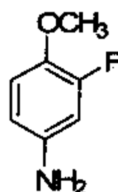

HBF4
t°



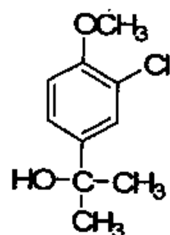

HNO3
H2SO4

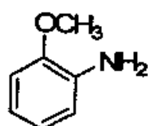


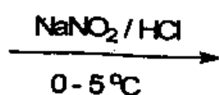

1. Fe / HCl
2. NaOH / H2O

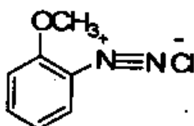


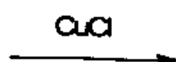
c)

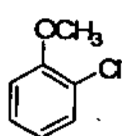


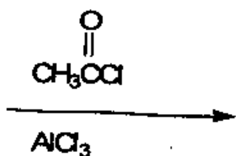


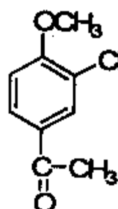

NaNO2 / HCl
0 - 5 °C

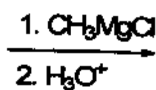


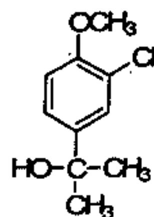

CuCl



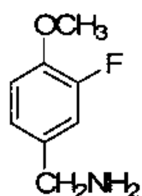

AlCl3

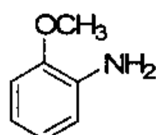


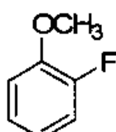
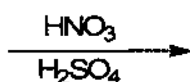
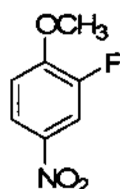

1. CH3MgCl
2. H3O+

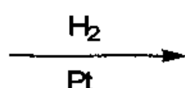
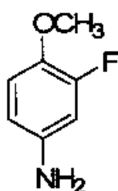
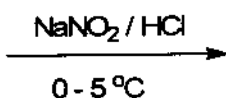
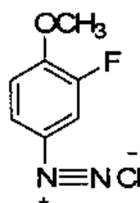


d)

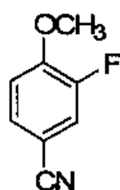
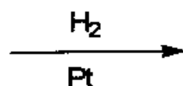
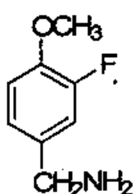

OCH3
F
CH2NH2


OCH3
NH2

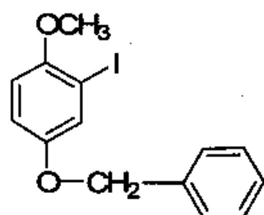

OCH3
F

HNO3
H2SO4

OCH3
F
NO2


H2
Pt

OCH3
F
NH2

NaNO2 / HCl
0 - 5 °C

OCH3
F
N≡N Cl

CuCN


OCH3
F
CN

H2
Pt

OCH3
F
CH2NH2

e)


OCH3
I
O–CH2

$$o\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2 \xrightarrow[0-5\,^oC]{NaNO_2 / HCl} o\text{-}CH_3OC_6H_4N^+{\equiv}N\,Cl^- \xrightarrow{KI}$$

$$o\text{-}CH_3OC_6H_4I \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} \text{(OCH}_3\text{, I, NO}_2\text{)} \xrightarrow[Pt]{H_2} \text{(OCH}_3\text{, I, NH}_2\text{)}$$

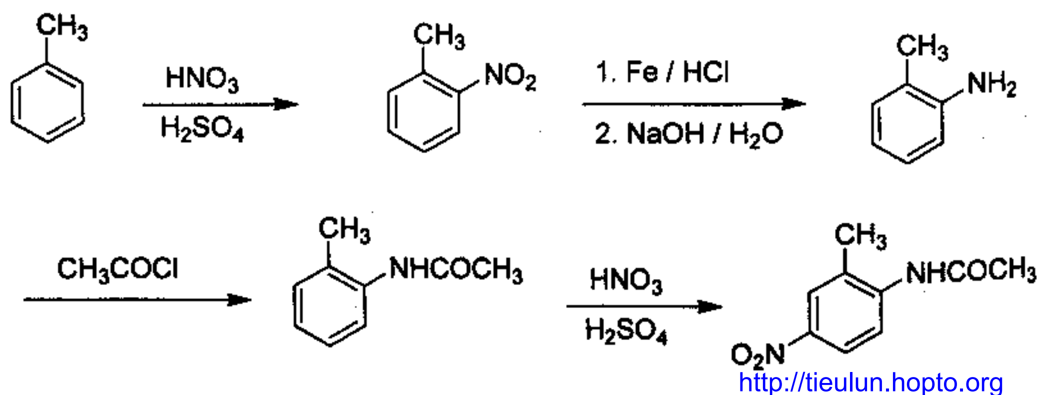
$$\xrightarrow[0-5\,^oC]{NaNO_2 / HCl} \text{(OCH}_3\text{, I, } N^+{\equiv}N\,Cl^-\text{)} \xrightarrow[t^o]{H_3O^+} \text{(OCH}_3\text{, I, OH)} \xrightarrow{NaOH}$$

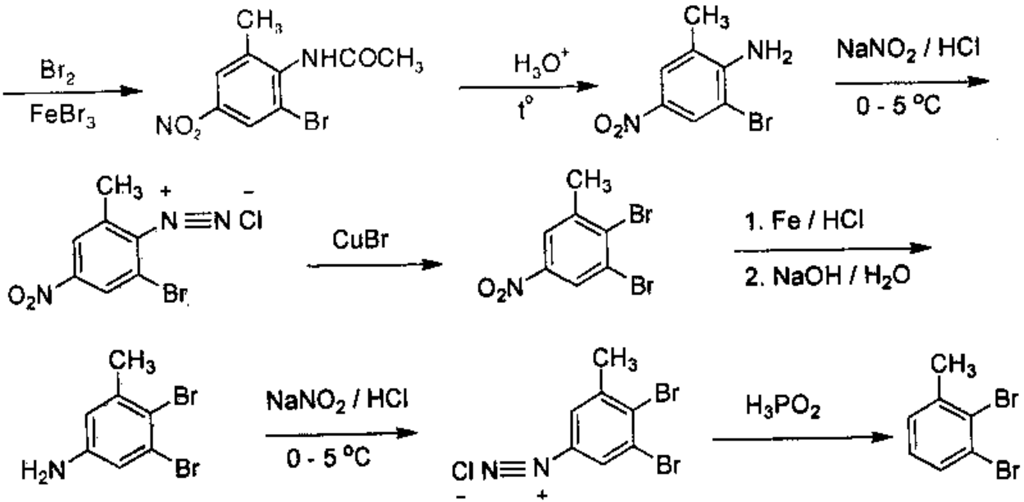
$$\text{(OCH}_3\text{, I, ONa)} \xrightarrow{C_6H_5CH_2Br} \text{(OCH}_3\text{, I, } O{-}CH_2{-}C_6H_5\text{)}$$

9.17. Từ benzene, toluene và các hóa chất hữu cơ và vô cơ tự chọn khác, hãy điều chế các chất sau đây:

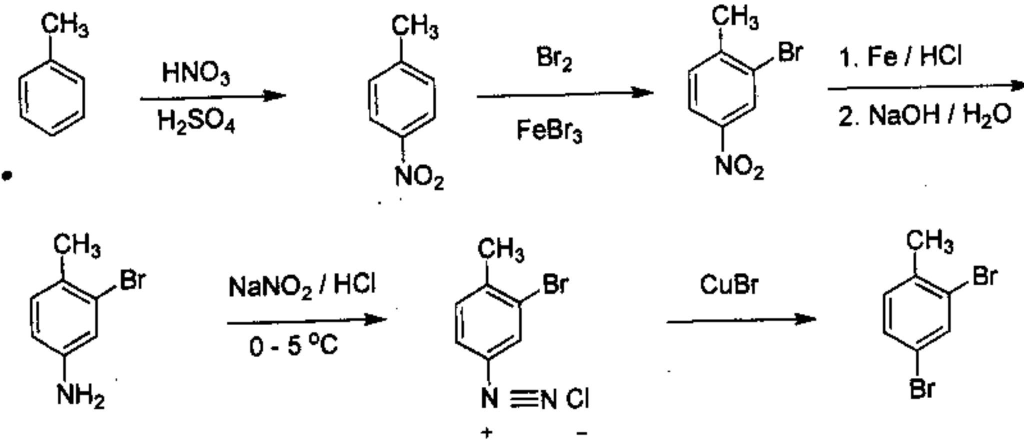
a) sáu đồng phân của dibromotoluene

* Đồng phân thứ nhất:

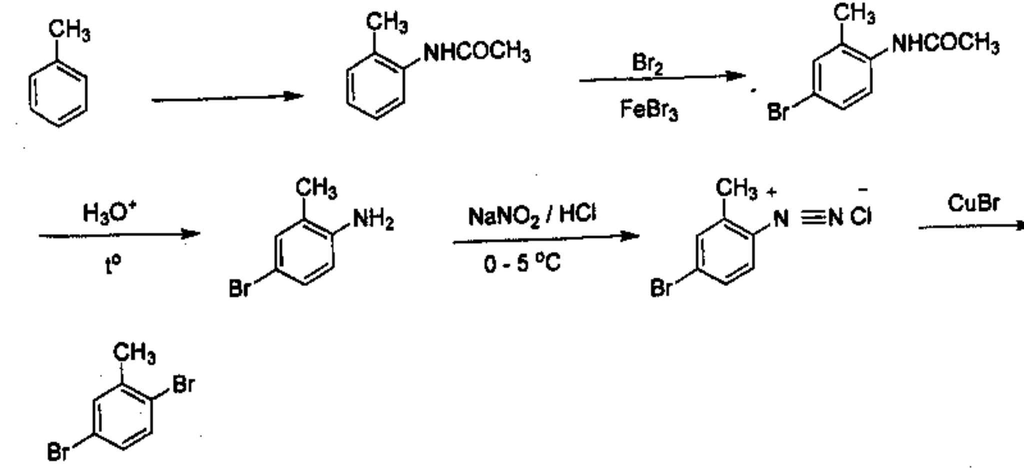




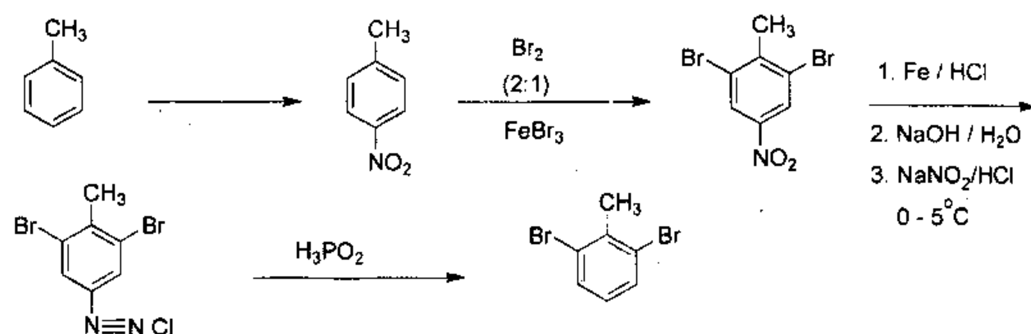
* Đồng phân thứ hai:



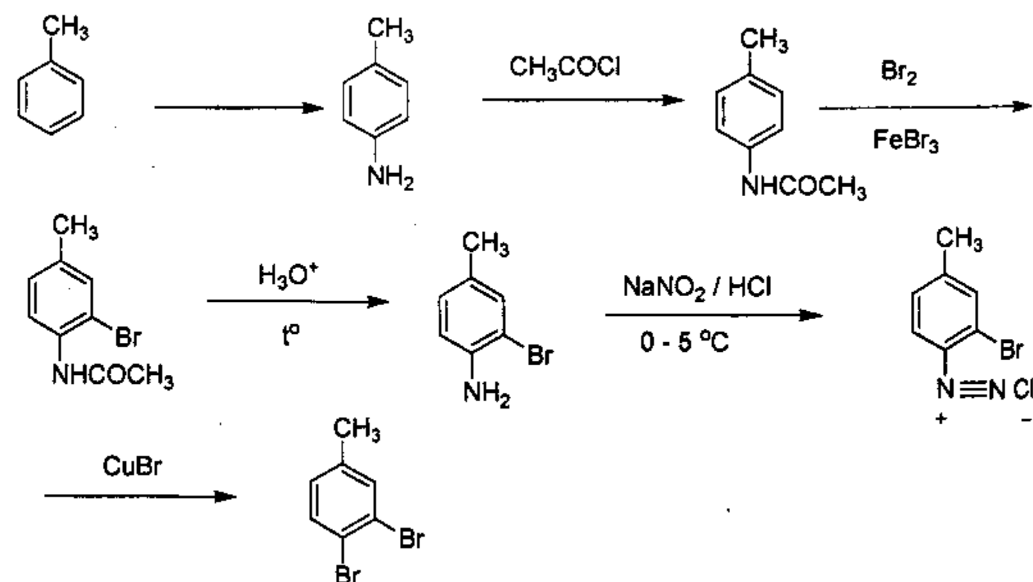
* Đồng phân thứ ba:



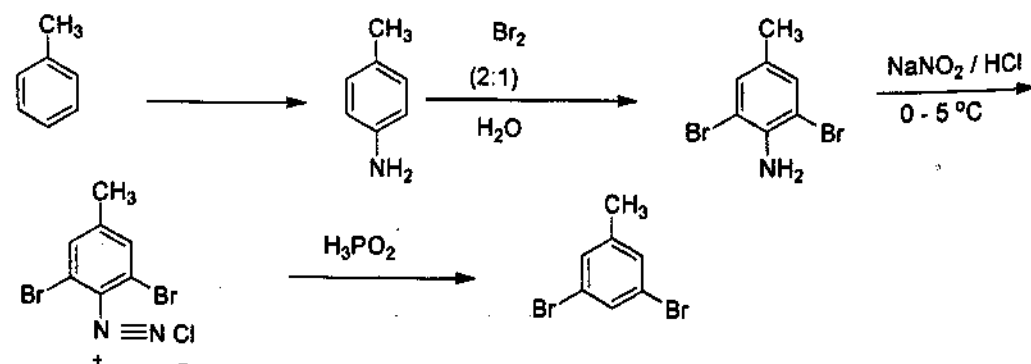
* Đồng phân thứ tư:



* Đồng phân thứ năm:

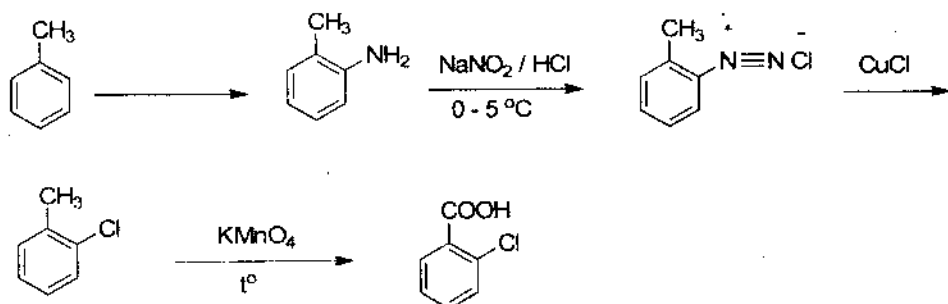


* Đồng phân thứ sáu:

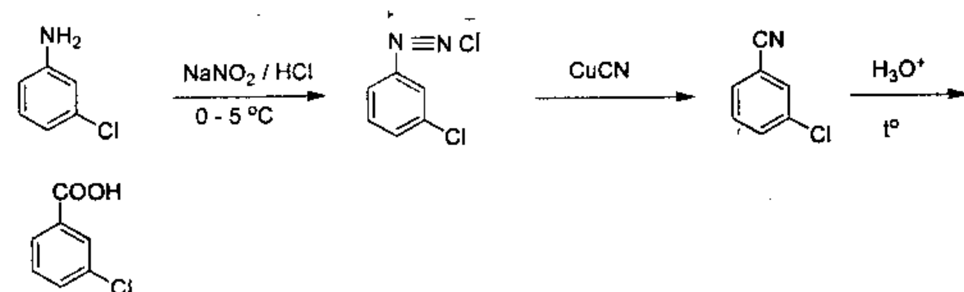


b) ba đồng phân của chlorobenzoic acid

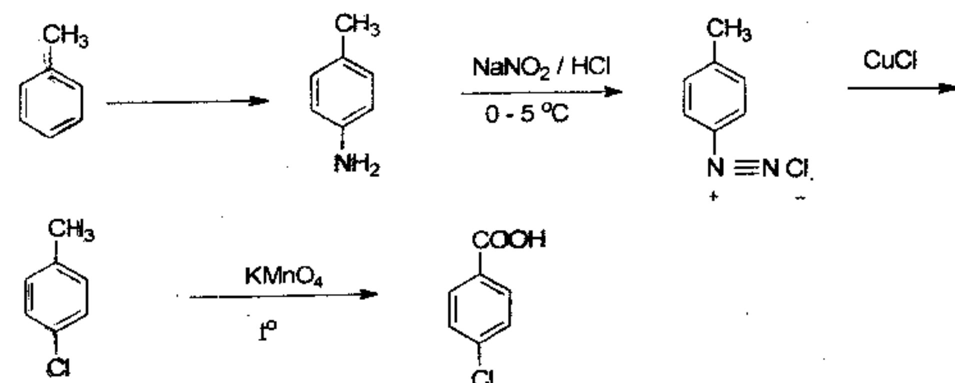
* Đồng phân thứ nhất:



* Đồng phân thứ hai:

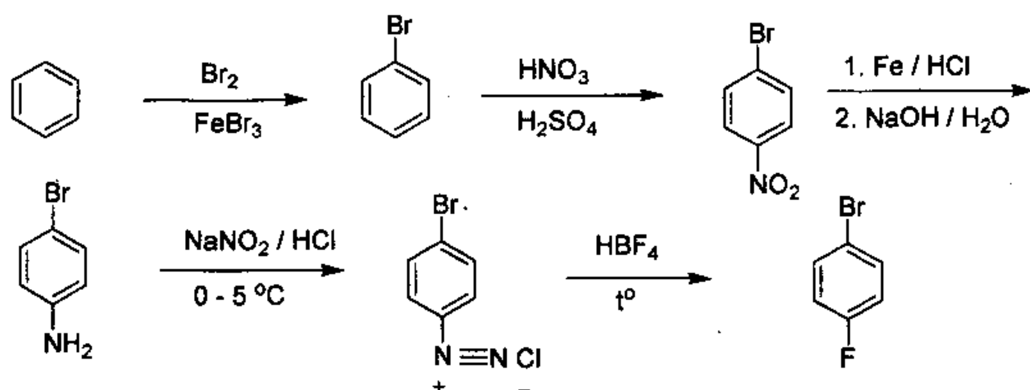


* Đồng phân thứ ba:

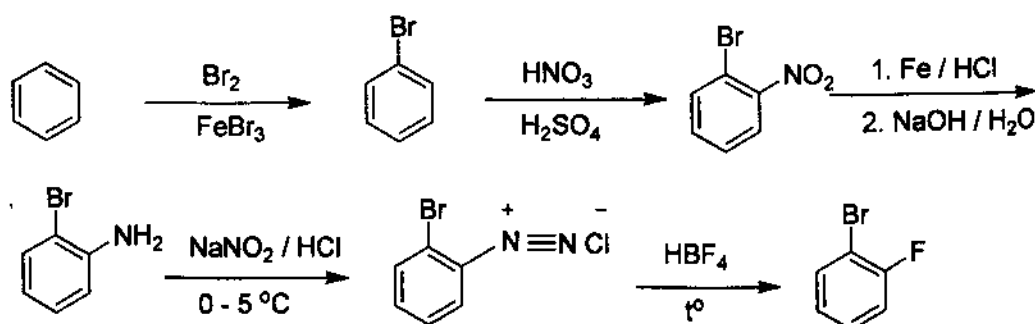


c) ba đồng phân của bromofluorotoluene

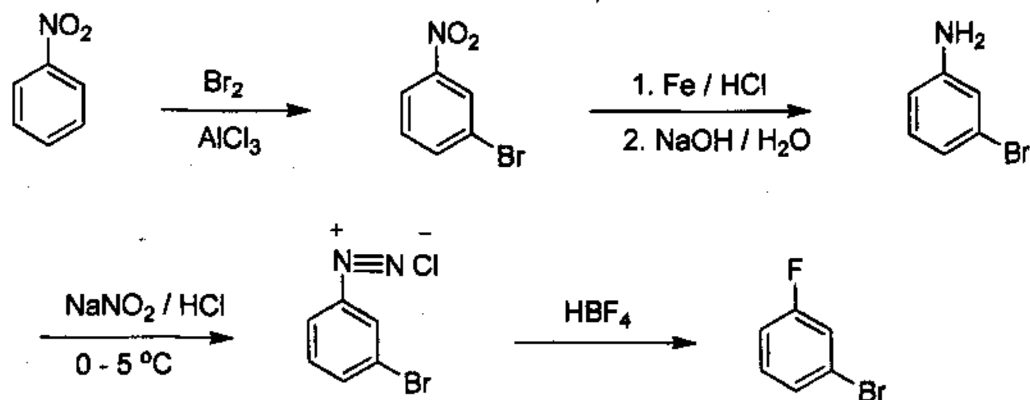
* Đồng phân thứ nhất:



* Đồng phân thứ hai:

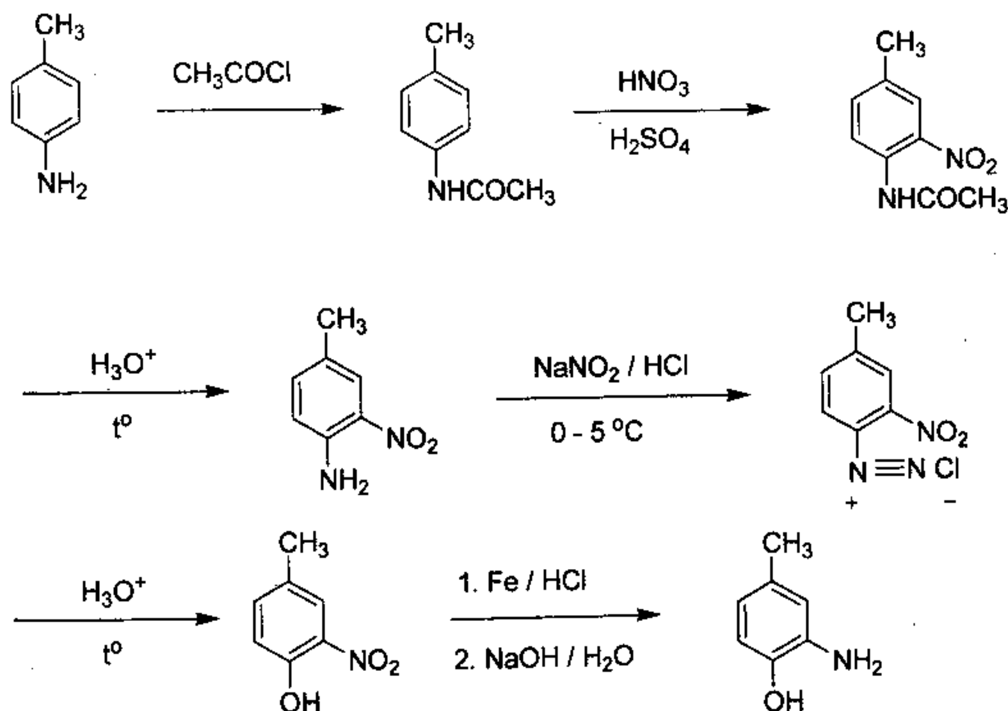


* Đồng phân thứ ba:

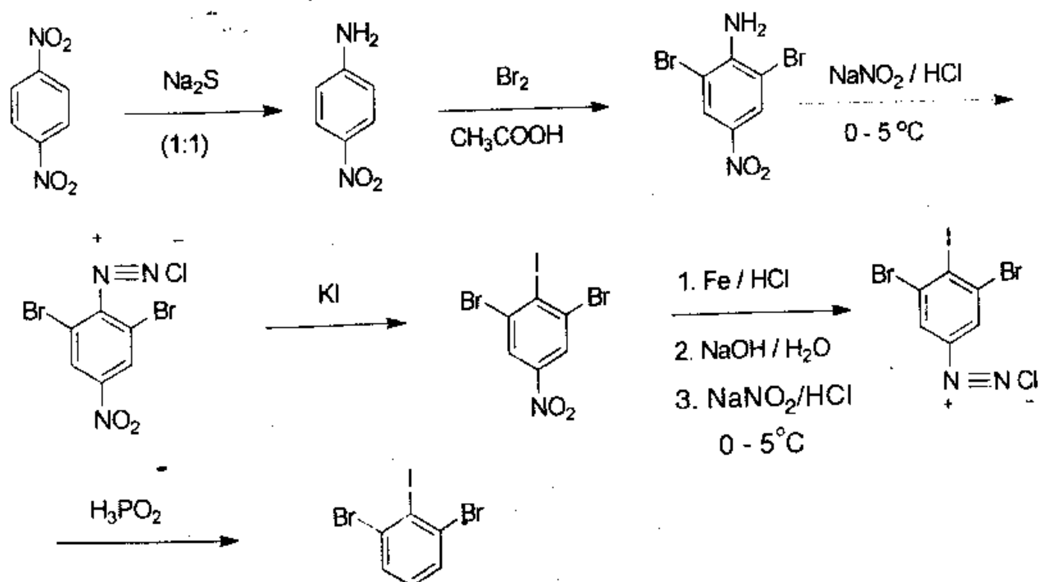


9.18. Hoàn thành các chuỗi phản ứng sau đây:

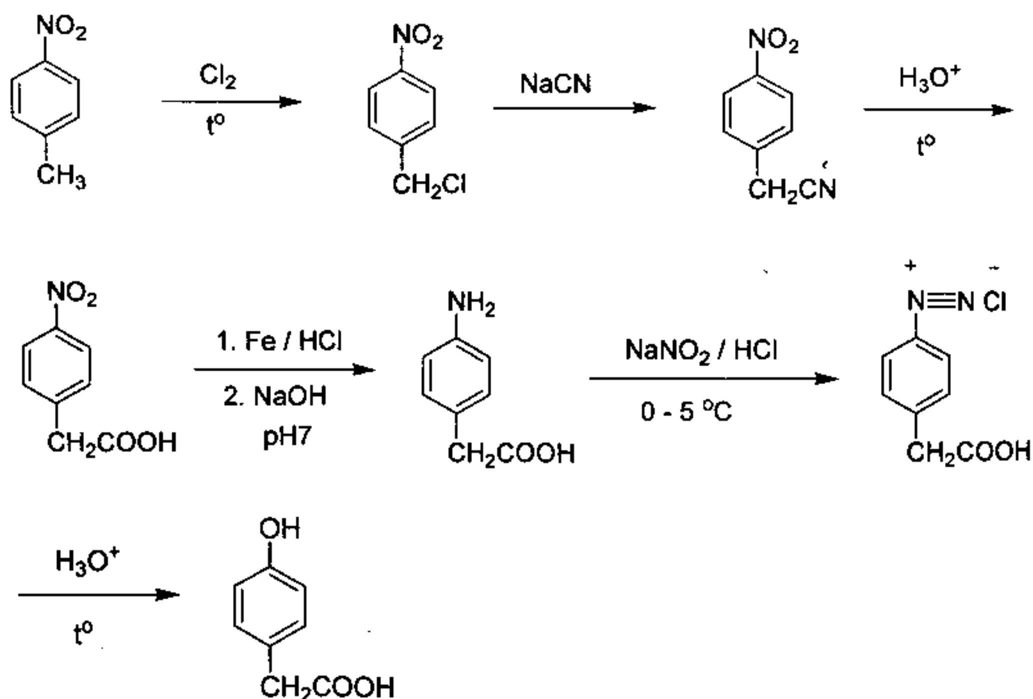
a)



b)

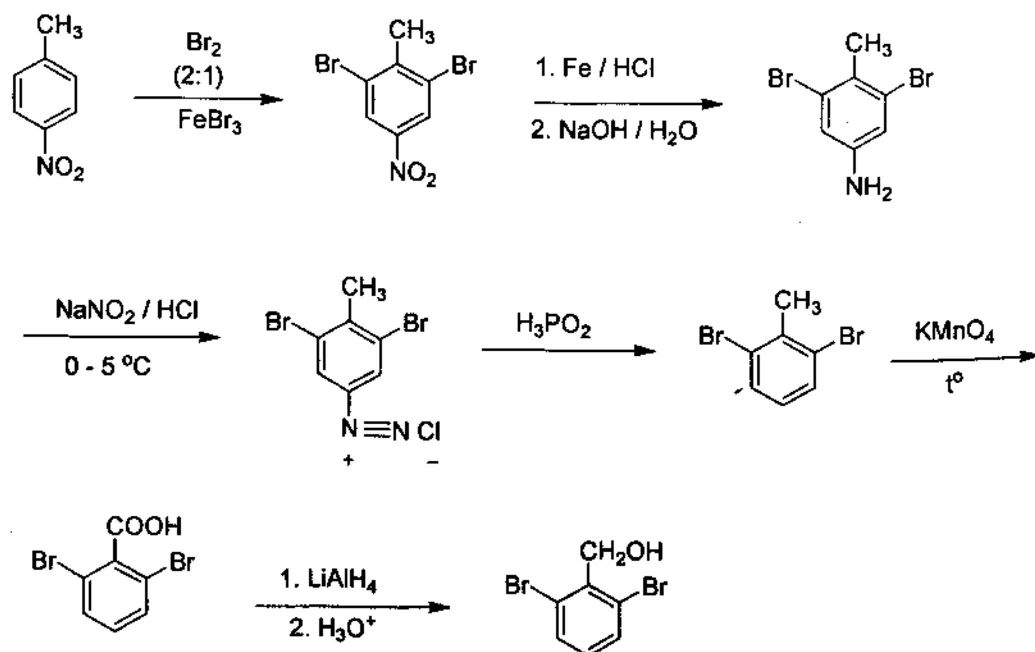


c)



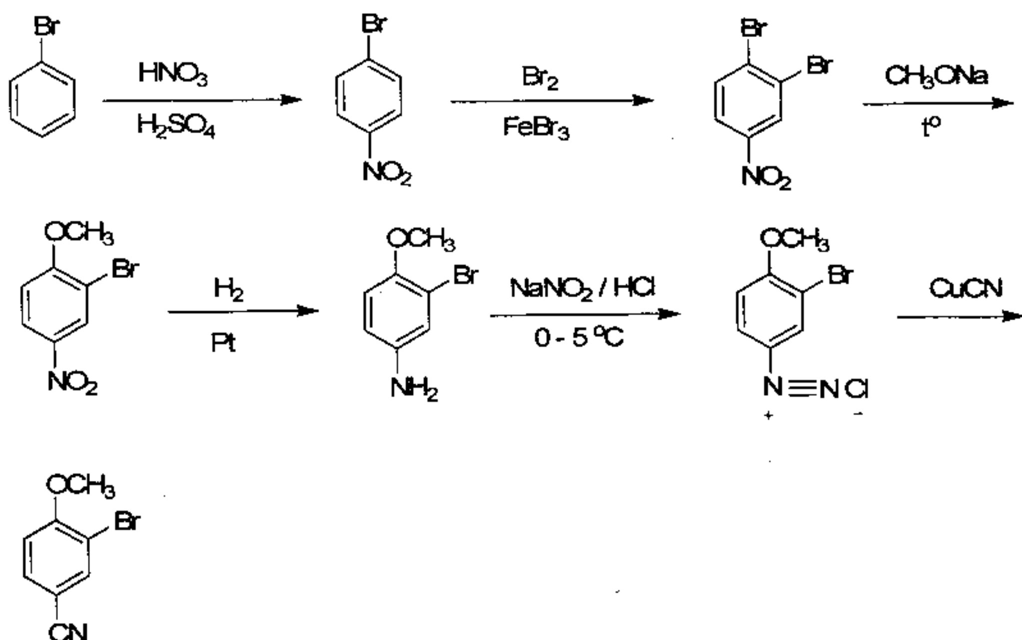
NO2
CH3
Cl2
t°
NO2
CH2Cl
NaCN
NO2
CH2CN
H3O+
t°
NO2
CH2COOH
1. Fe / HCl
2. NaOH
pH7
NH2
CH2COOH
NaNO2 / HCl
0 - 5 °C
+ N≡N Cl −
CH2COOH
H3O+
t°
OH
CH2COOH

d)

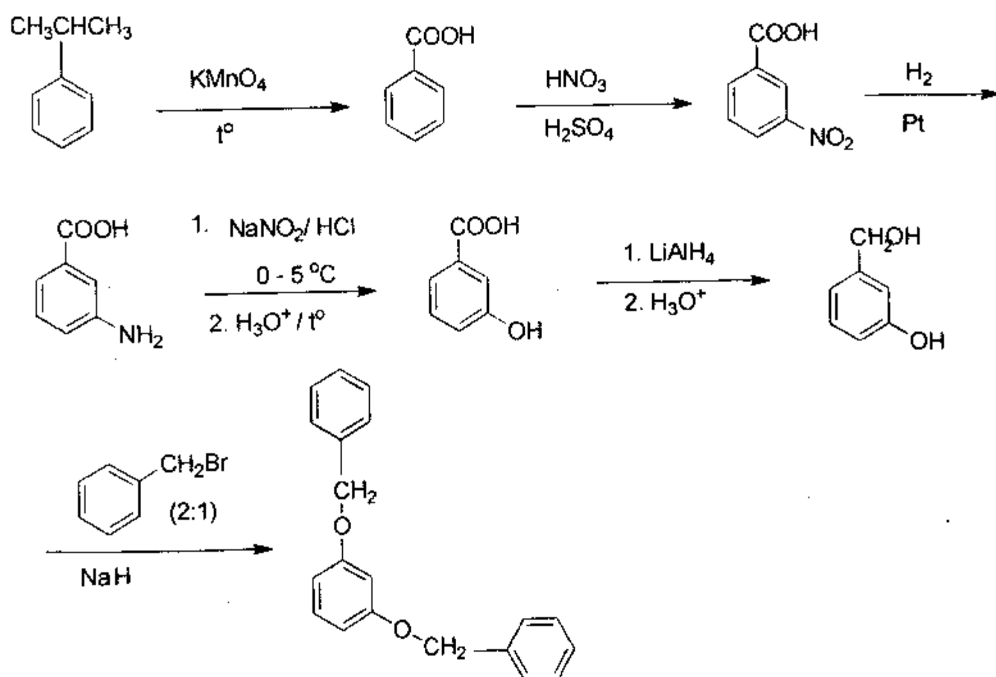


CH3
NO2
Br2
(2:1)
FeBr3
CH3
Br
Br
NO2
1. Fe / HCl
2. NaOH / H2O
CH3
Br
Br
NH2
NaNO2 / HCl
0 - 5 °C
CH3
Br
Br
N≡N Cl
+ −
H3PO2
CH3
Br
Br
KMnO4
t°
COOH
Br
Br
1. LiAlH4
2. H3O+
CH2OH
Br
Br

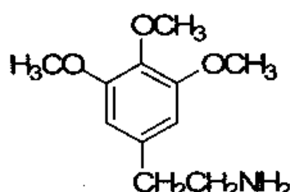
e)


Br
HNO_3
H_2SO_4
Br
NO_2
Br_2
$FeBr_3$
Br
Br
NO_2
CH_3ONa
t°
OCH_3
Br
NO_2
H_2
Pt
OCH_3
Br
NH_2
$NaNO_2$ / HCl
0 - 5 °C
OCH_3
Br
N≡N Cl
CuCN
OCH_3
Br
CN

f)


CH_3CHCH_3
$KMnO_4$
t°
COOH
HNO_3
H_2SO_4
COOH
NO_2
H_2
Pt
COOH
NH_2
1. $NaNO_2$/ HCl
0 - 5 °C
2. H_3O^+ / t°
COOH
OH
1. $LiAlH_4$
2. H_3O^+
CH_2OH
OH
CH_2Br
(2:1)
NaH
CH_2
O
O
CH_2

9.19. Chỉ sử dụng benzene, HNO_3, H_2SO_4, Fe, HCl, NaOH, $NaNO_2$, H_2O, CH_3ONa, Br_2, $FeBr_3$, CuBr, CH_3OH, Mg, ether khan, ethylene oxide, PBr_3, và NH_3, hãy điều chế mescaline, có công thức cấu tạo như sau:



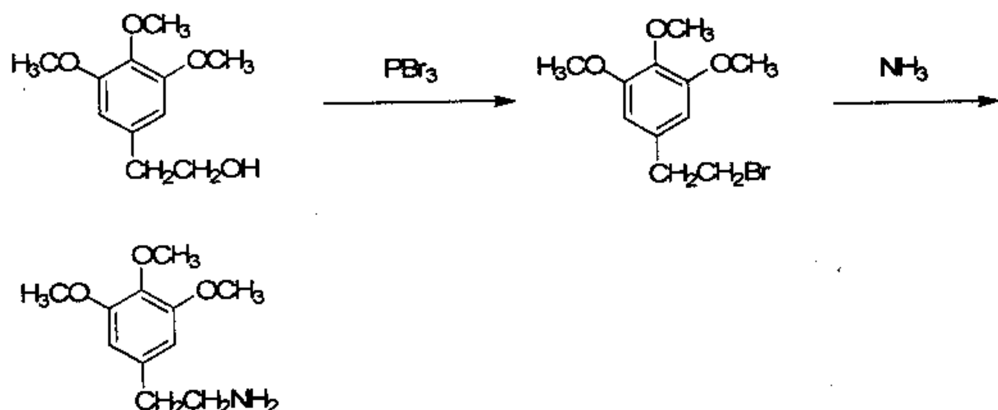
benzene $\xrightarrow[FeBr_3]{Br_2}$ bromobenzene (Br) $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ p-Br–C$_6$H$_4$–NO_2 $\xrightarrow[t^o]{CH_3ONa}$

p-OCH_3–C$_6$H$_4$–NO_2 $\xrightarrow[\text{2. NaOH / }H_2O]{\text{1. Fe / HCl}}$ p-OCH_3–C$_6$H$_4$–NH_2 $\xrightarrow[0-5\,^oC]{NaNO_2 / H_2O}$ p-OCH_3–C$_6$H$_4$–$\overset{+}{N}\equiv N\,\overset{-}{Cl}$ $\xrightarrow{CuBr}$

p-OCH_3–C$_6$H$_4$–Br $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3\ (2:1)}$ (O_2N, OCH_3, NO_2, Br) $\xrightarrow[\text{2. NaOH / }H_2O]{\text{1. Fe / HCl}}$

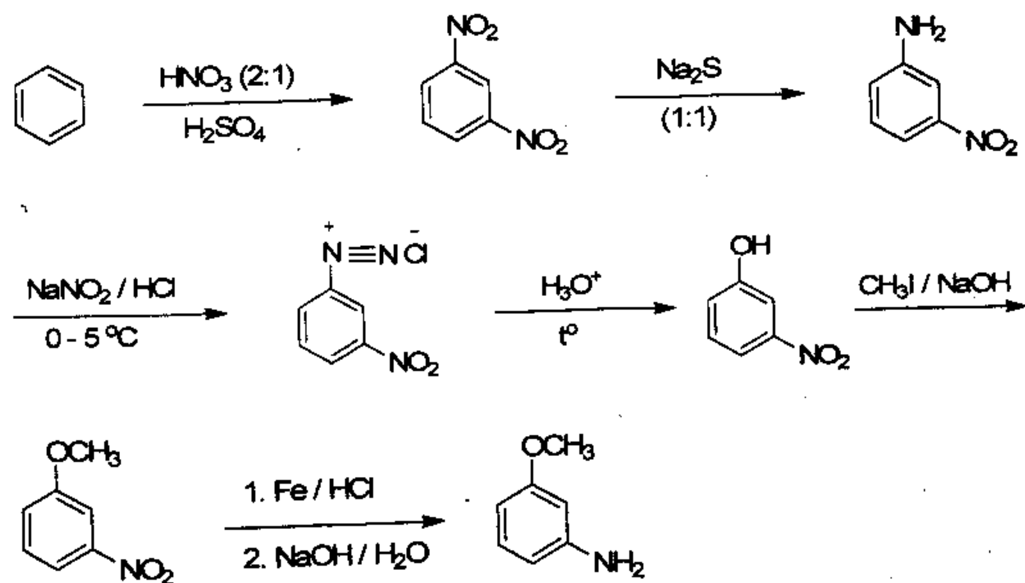
(H_2N, OCH_3, NH_2, Br) $\xrightarrow[0-5\,^oC]{NaNO_2 / H_2O}$ ($\overset{-}{Cl}\overset{+}{N}\equiv N$, OCH_3, $\overset{+}{N}\equiv N\,\overset{-}{Cl}$, Br) $\xrightarrow[t^o]{CH_3OH}$

(H_3CO, OCH_3, OCH_3, Br) $\xrightarrow[\text{ether khan}]{Mg}$ (H_3CO, OCH_3, OCH_3, MgBr) $\xrightarrow[\text{2. }H_3O^+]{\text{1. }H_2C\text{–}CH_2\text{ (O)}}$

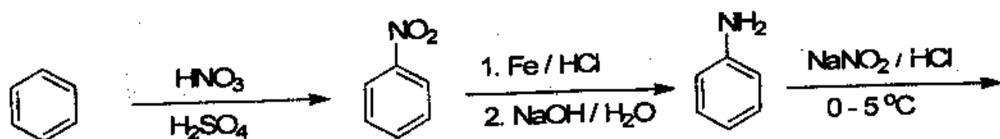


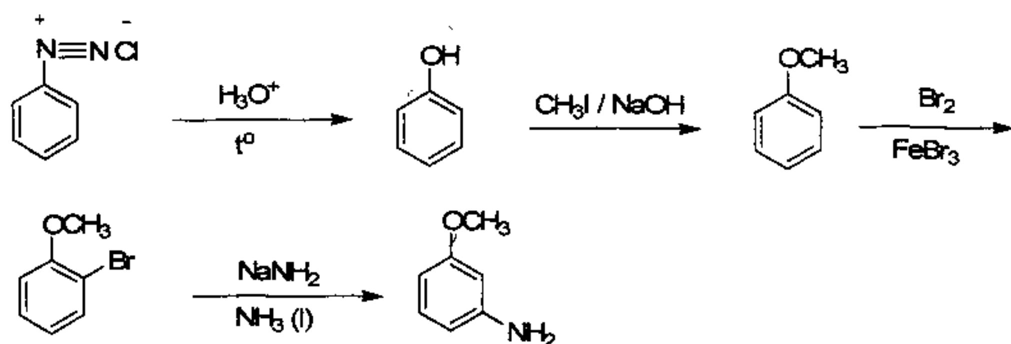
9.20. Chỉ sử dụng benzene, Fe, HCl, NaOH, $NaNO_2$, H_2O, CH_3I, Br_2, $FeBr_3$, $NaNH_2$, NH_3, HNO_3, H_2SO_4, và Na_2S, viết các phương trình phản ứng điều chế *m*-aminoanisole theo hai phương pháp:

a) phương pháp không đi qua giai đoạn hình thành hợp chất trung gian benzyne



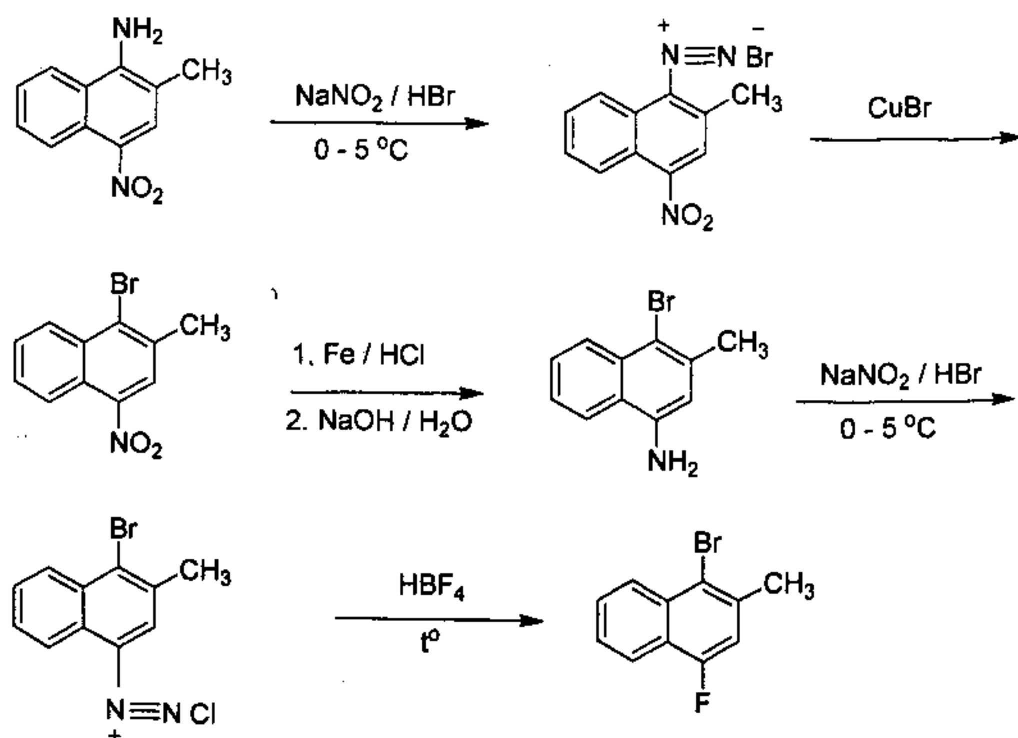
b) phương pháp đi qua giai đoạn hình thành hợp chất trung gian benzyne



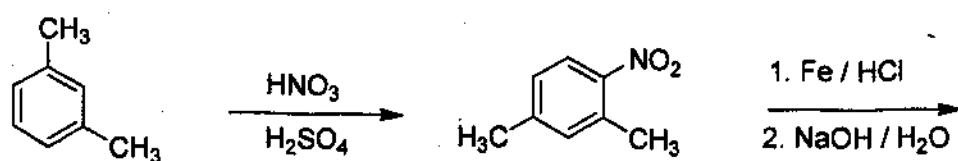


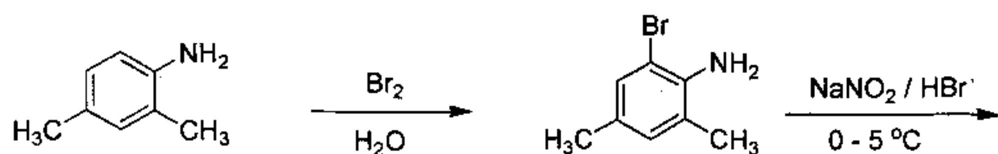
9.21. Viết các phương trình phản ứng thực hiện quy trình điều chế các chất sau đây, sử dụng thêm các hóa chất hữu cơ và vô cơ tự chọn khác:

a)

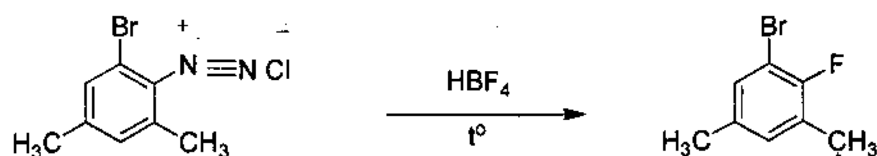


b)



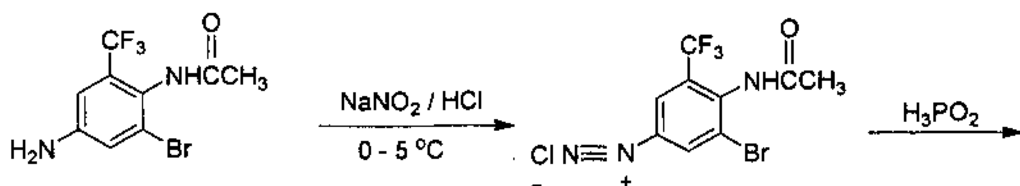


NH2
H3C
CH3
Br2
H2O
Br
NH2
H3C
CH3
NaNO2 / HBr
0 - 5 °C

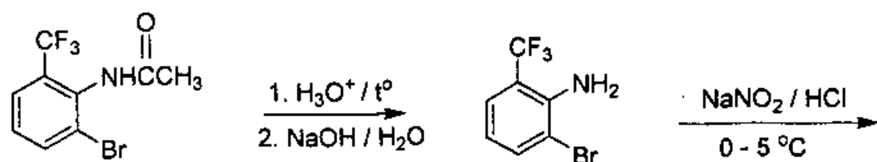


Br
N ≡N Cl
H3C
CH3
HBF4
t°
Br
F
H3C
CH3

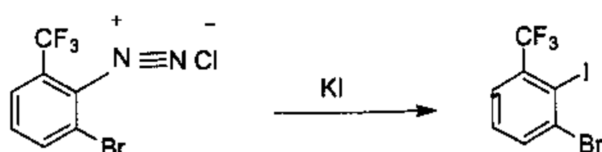
c)



CF3
O
NHCCH3
H2N
Br
NaNO2 / HCl
0 - 5 °C
CF3
O
NHCCH3
Cl N≡ N
Br
H3PO2

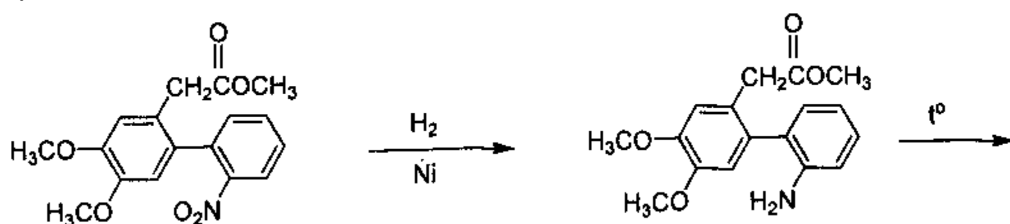


CF3
O
NHCCH3
Br
1. H3O+ / t°
2. NaOH / H2O
CF3
NH2
Br
NaNO2 / HCl
0 - 5 °C

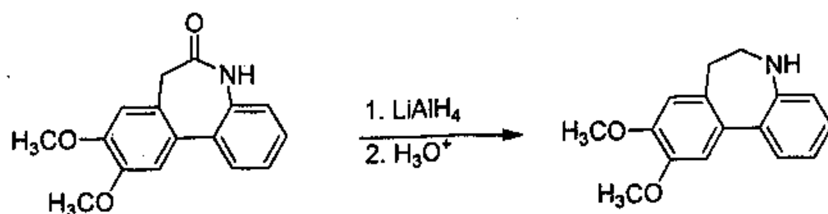


CF3
N ≡N Cl
Br
KI
CF3
I
Br

d)

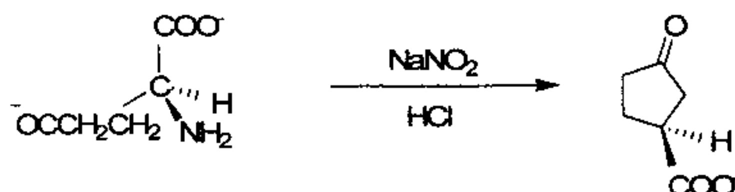


O
CH2COCH3
H3CO
H3CO
O2N
H2
Ni
O
CH2COCH3
H3CO
H3CO
H2N
t°



O
NH
H3CO
H3CO
1. LiAlH4
2. H3O+
NH
H3CO
H3CO

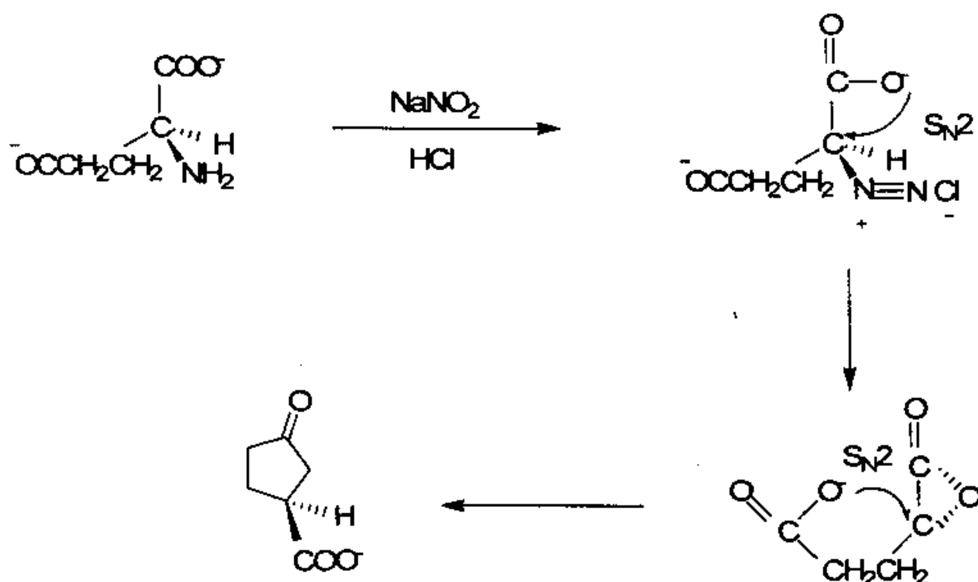
9.22. Đề nghị cơ chế cho phản ứng sau đây để có thể giải thích tại sao cấu hình cấu hình của trung tâm bất đối xứng trong nguyên liệu ban đầu và trong sản phẩm là như nhau:



- Cấu hình cấu hình của trung tâm bất đối xứng trong nguyên liệu ban đầu và trong sản phẩm là như nhau khi tại đó xảy ra hai phản ứng thế ái nhân lưỡng phân tử liên tiếp, mỗi phản ứng như vậy làm thay đổi cấu hình của trung tâm bất đối xứng tại đó một lần.

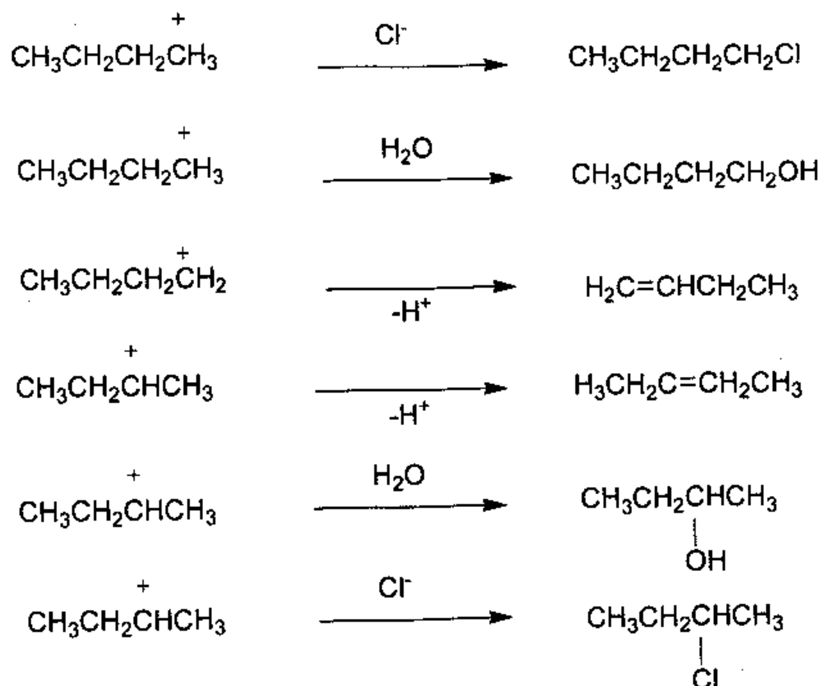
- Nhóm $-NH_2$ dưới tác dụng của HNO_2 sẽ được chuyển hóa thành nhóm diazonium, có khả năng bị thay thế bởi nhóm $-COO^-$ có sẵn trong phân tử.

- Có thể đề nghị cơ chế phản ứng như sau:

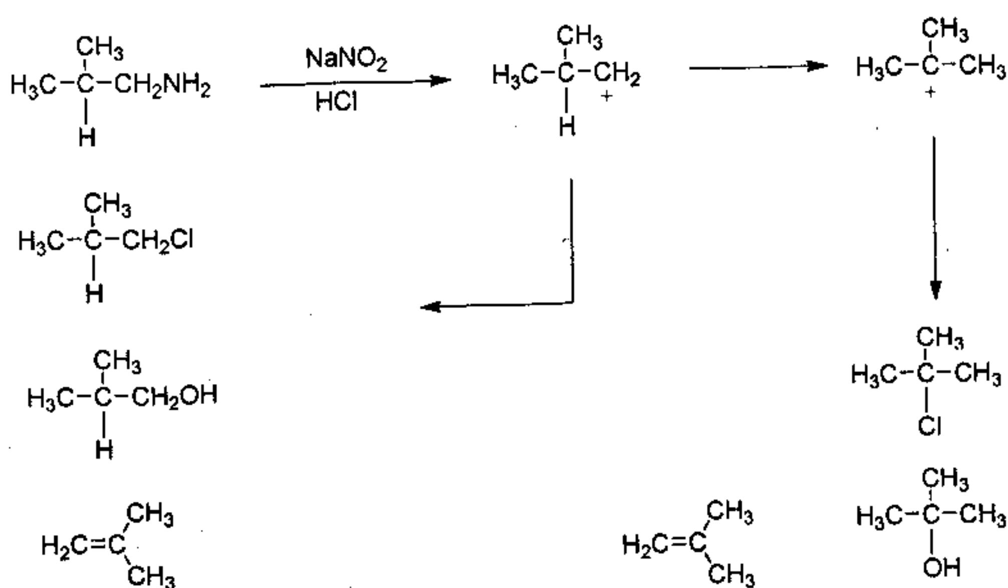


9.23. Phản ứng giữa *n*-butylamine với $NaNO_2$ trong HCl hình thành nitrogen và hỗn hợp gồm có các hợp chất như sau: 25% *n*-butyl alcohol, 13% *sec*-butyl alcohol, 37% hỗn hợp 1-butene và 2-butene, 5% *n*-butyl chloride, 3% *sec*-butyl chloride. Viết các phương trình phản ứng xảy ra và chỉ rõ sản phẩm trung gian của quá trình:

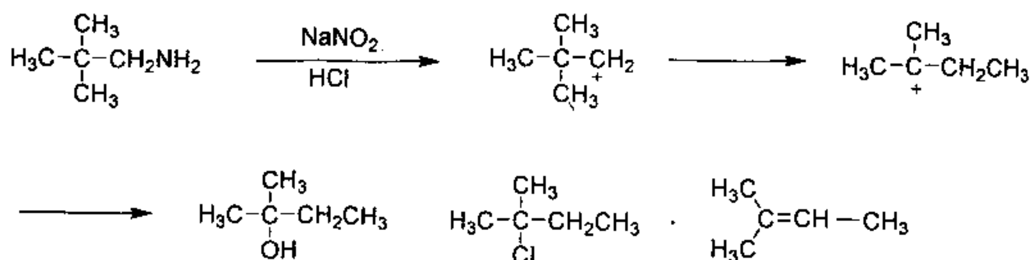
- Phản ứng giữa *n*-butylamine với $NaNO_2$ trong HCl hình thành cation trung gian *n*-butyl, có khả năng chuyển vị thành *sec*-butyl cation. Từ mỗi cation trung gian sẽ hình thành các sản phẩm thế và tách loại tương ứng:



- Đối với trường hợp phản ứng của isobutylamine:

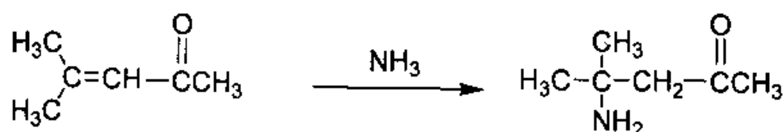


- Đối với trường hợp phản ứng của neopentylamine:

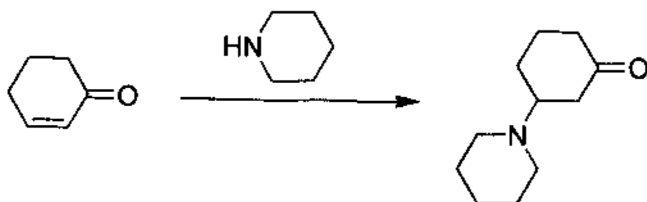


9.24. Ammonia và amine có thể tham gia phản ứng cộng hợp vào các hợp chất α,β-carbonyl bất bão hòa. Xác định sản phẩm chính của các phản ứng cộng hợp sau đây:

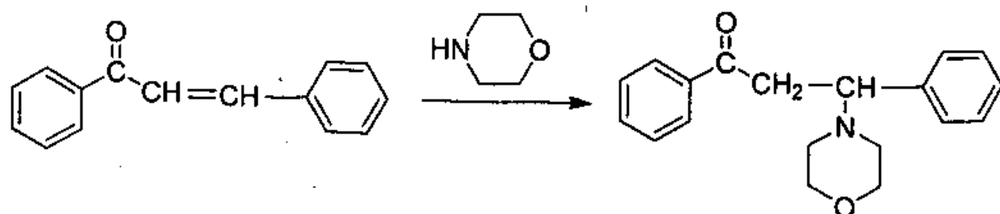
a)



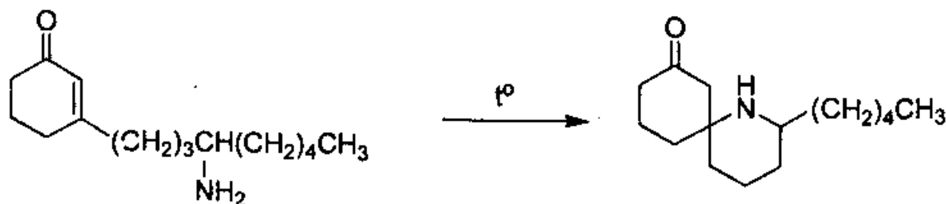
b)



c)



d)



TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Hữu Đĩnh, Đỗ Đình Rãng, *Hóa học hữu cơ*, Nhà xuất bản Giáo dục, tập 1, tập 2, 2006.
2. Ngô Thị Thuận, *Bài tập hóa hữu cơ*, tập 1, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2006.
3. Thái Doãn Tĩnh, *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, tập 1, tập 2, tập 3, 2006
4. Thái Doãn Tĩnh, *Bài tập cơ sở lý thuyết hóa hữu cơ*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2005.
5. Trần Quốc Sơn, Đặng Văn Liếu, *Giáo trình cơ sở hóa học hữu cơ*, Nhà xuất bản Đại học Sư phạm, tập 1 và 2, 2005
6. Lê Ngọc Thạch, *Hóa học hữu cơ*, Nhà xuất bản Đại học Quốc Gia TP. HCM, 2002,
7. Đặng Đình Bạch, *Những vấn đề hóa học hữu cơ*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2002.
8. Thái Doãn Tĩnh, *Cơ sở hóa học hữu cơ*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, tập 1, tập 2, tập 3, 2001.
9. Thái Doãn Tĩnh, *Giáo trình cơ sở lý thuyết hóa hữu cơ*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2000.
10. Đặng Như Tại, *Cơ sở hóa học lập thể*, Nhà xuất bản Giáo dục, 1998.
11. Trần Quốc Sơn, *Giáo trình cơ sở lý thuyết hóa hữu cơ*, Nhà xuất bản Giáo dục, 1989.
12. Trần Quốc Sơn, *Cơ sở lý thuyết hóa hữu cơ*, Nhà xuất bản Giáo dục, tập 1, 1977, tập 2, 1979.
13. P. Y. Bruice, *Organic chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 5th edition, 2007.
14. P. Y. Bruice, *Study guide and solutions manual to organic chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 5th edition, 2007.
15. T. W. G. Solomons, *Organic Chemistry, Prentice-Hall*, New Jersey, 6th edition, 2006.

16. F. Z. Dorwald, *Side reactions in organic synthesis*, Wiley-VCH Verlarg, Weinheim, 2005.

17. F. A. Carey, A. J. Sundberg, *Advanced organic chemistry*, Springer, 4th edition, 2004.

18. R. V. Hoffman, *Organic chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2nd edition, 2004.

19. A. C. Knipe, *Organic reaction mechanism*, John Wiley & Sons, England, edition, 2004.

20. F. A. Carey, *Organic chemistry*, McGraw-Hill, New York, 5th edition, 2003.

21. R. C. Atkins, F. A. Carey, *Student solutions manual to accompany organic chemistry*, 5th edition, McGraw-Hill, New York, 5th edition, 2003.

22. R. J. Fessenden, J. Fessenden, *Organic chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, California, 1994.

23. R. J. Fessenden, J. Fessenden, *Study guide and additional drill problems for organic chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, California, 1994.

24. R. Norman, J. M. Coxon, *Principles of organic synthesis*, Blackie Academic & Professional, London, 3rd edition, 1993.

25. R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Organic chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, 6th edition, 1992.

26. R. T. Morrison, *Study guide to organic chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, 6th edition, 1992.

27. K. Peter, C. Volhardt, *Organic chemistry*, Wiley-VCH Freeman, New York and Oxford, 1990.

BÀI TẬP HÓA HỮU CƠ

Phan Thanh Sơn Nam

NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH
KP 6, P. Linh Trung, Q. Thủ Đức, TPHCM
Số 3 Công trường Quốc tế, Q.3, TPHCM
ĐT: 38239172, 38239170
Fax: 38239172; Email: vnuhp@vnuhcm.edu.vn

***

Chịu trách nhiệm xuất bản
TS HUỲNH BÁ LÂN

Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm về tác quyền
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA – ĐHQG TPHCM

Biên tập
NGUYỄN ĐỨC MAI LÂM

Sửa bản in
TRẦN VĂN THẮNG

Trình bày bìa
TRƯƠNG NGỌC TUẤN

In tái bản 500 cuốn, khổ 16 x 24 cm
Số đăng ký KHXB: 155-2012/CXB/11-08/ĐHQG-TPHCM
Quyết định xuất bản số: 329/QĐ-ĐHQG-TPHCM/TB
ngày 26/7/2012 của Nhà xuất bản ĐHQG TPHCM
In tại Xưởng in Đại học Bách khoa - ĐHQG TP.HCM
Nộp lưu chiểu tháng 9 năm 2012.